



FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Inorgánica.

“Estudio de materiales cerámicos de alta constante dieléctrica basados en $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”

María Pilar Leret Moltó

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Directores:

Prof. José Francisco Fernández Lozano

Dr. Juan José Romero Fanego



Instituto de Cerámica y Vidrio

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2010

A mis padres y a mis hermanos

A Félix

La realización de esta tesis ha sido posible gracias a la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación en el marco de los proyectos CICYT MAT2007-66845-C02-01, MAGIN PIF2006-60f0121 y CENIT DOMINO-programa INGENIO 2010. Pilar Leret Moltó, agradece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, y a la dirección del Instituto de Cerámica y Vidrio, por permitir la realización de la presente tesis doctoral.

La creciente demanda de dispositivos microelectrónicos de pequeño tamaño lleva asociada la necesidad de estudiar materiales que puedan emplearse como condensadores, sin que sus propiedades eléctricas se vean comprometidas por la disminución de su tamaño. En el año 2000, Subramanian y col. [i] pusieron por primera vez de manifiesto las inusuales propiedades dieléctricas de la perovskita cúbica distorsionada $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, comúnmente conocida como CCTO. El CCTO presenta un alto valor de constante dieléctrica, del orden de 2.5×10^5 para materiales cerámicos [ii], que permanece estable en un amplio rango de frecuencias y temperaturas [iii], condiciones que hacen que sea un buen candidato para su uso como condensador. El inconveniente que presenta el material, y que impide su funcionalidad en la actualidad, es el alto valor de pérdidas dieléctricas que presenta. Además, el CCTO es muy sensible a las condiciones de procesado, lo que complica su empleo industrial al no existir un conocimiento adecuado de la relación entre las condiciones de procesado y las propiedades del material. Por ello, resulta de gran importancia determinar el origen de la alta constante dieléctrica para poder corregir las altas pérdidas dieléctricas asociadas.

En la presente memoria se abordará la correlación entre las variables del procesamiento cerámico, la estructura, la micro-nanoestructura y las propiedades derivadas de materiales cerámicos tipo CCTO. El trabajo desarrollado se ha estructurado en ocho capítulos, que se describen brevemente a continuación.

El capítulo uno consta de una primera parte en la que se introducen la motivación del trabajo, las características estructurales de los materiales tipo perovskita y una aproximación general a los aspectos más relevantes de los materiales con alta constante dieléctrica. A continuación, se expone una revisión de los aspectos estructurales, microestructurales y eléctricos más destacados del CCTO, así como una descripción de las características del material en función del método de procesado y conformado empleados.

En el capítulo dos se presenta el objetivo general y los objetivos parciales que persigue el trabajo.

El procedimiento experimental seguido para la obtención de las cerámicas estudiadas en la presente memoria se describe en el capítulo tres, junto a una breve descripción de las distintas técnicas de caracterización empleadas.

Los capítulos cuatro, cinco, seis y siete detallan los resultados originales obtenidos en este trabajo. En el capítulo cuatro se describen las diferencias estructurales de los polvos en verde de CCTO al emplear dos procesos de calcinación distintos, y como afectan estos al proceso de sinterización y posterior microestructura de las cerámicas. En este capítulo se pone de manifiesto la relevancia de la fase intergranular en el proceso de sinterización y en la microestructura final que presentan las cerámicas. En el capítulo cinco se detallan las propiedades eléctricas de las cerámicas CCTO, correlacionando el efecto que tiene la fase intergranular sobre la microestructura y propiedades eléctricas de las cerámicas. A la luz de este estudio se evidencian algunas carencias del modelo IBLC que impiden explicar satisfactoriamente las propiedades de las cerámicas CCTO, proponiéndose diversas correcciones. En el capítulo seis se aborda el estudio estructural, microestructural y eléctrico de las cerámicas CCTO dopadas con cationes aceptores y donadores, comparando los resultados con los obtenidos en las cerámicas sin dopar. Esta caracterización confirma las deficiencias del modelo IBLC para explicar completamente las características de las cerámicas bajo estudio y revela la presencia de bordes de grano de distinta naturaleza. De este modo, en el capítulo siete se propone un modelo para explicar el comportamiento de la barrera intergranular en base a una unión n-p-n, que concilia los diferentes comportamientos eléctricos observados en las cerámicas tipo CCTO.

Por último, en el capítulo ocho se resumen las conclusiones y resultados más relevantes obtenidos en el presente trabajo.

[i] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt y S. M. Shapiro, “*Giant dielectric constant response in a copper-titanate*”, Solid State Comm., **115**, 217-220 (2000).

[ii] T. B. Adams, D. C. Sinclair y A. R. West, “*Giant Barrier Layer Capacitance Effect in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, Adv. Mater., **14**, 1321-1323 (2002).

[iii] L. Fang, M. Shen, J. Yang y Z. Li, “*The effect of SiO_2 barrier layer on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films*”, J. Phys. D: Appl. Phys., **38**, 4236-4240 (2005).

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Motivación del trabajo	3
1.2 Óxidos con estructura tipo perovskita	4
1.3 Propiedades eléctricas de los materiales	9
1.3.1 Semiconductores	11
1.3.2 Aislantes	12
1.4 Origen de valores de permitividad elevados en materiales dieléctricos	12
1.4.1 Mecanismos intrínsecos	12
1.4.2 Mecanismos extrínsecos.....	14
1.5 Materiales basados en $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	16
1.5.1 Características estructurales	18
1.5.2 Métodos de conformado de CCTO	20
1.6 Cerámicas tipo CCTO	22
1.6.1 Procesamiento y microestructura	22
1.6.2 Propiedades eléctricas	24
1.6.3 Efecto del dopado en las propiedades eléctricas	27
1.6.4 Propiedades magnéticas	28
1.6.5 Propiedades mecánicas.....	29
1.7 Aplicaciones potenciales del CCTO	30
Bibliografía	31

2. OBJETIVO GENERAL	39
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	43
3.1 Preparación de los materiales.....	45
3.1.1 Síntesis de los polvos cerámicos	45
3.1.2. Conformado de los polvos cerámicos	47
3.2 Caracterización de los materiales	48
3.3 Técnicas experimentales.....	50
3.3.1 Densidad	50
3.3.2 Tamaño de partícula.....	50
3.3.3 Superficie específica	51
3.3.4 Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría (ATD-TG)	52
3.3.5 Difracción de Rayos X (DRX).....	52
3.3.6 Microscopía de Calefacción.....	55
3.3.7 Espectroscopía Raman	56
3.3.8 Microscopía de Fuerzas Atómicas (MFA).....	57
3.3.9 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	58
3.3.10 Absorción de Rayos X cerca del borde estructural (XANES)	60
3.3.11 Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (MEB-EC)	62
3.3.12 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	63
3.3.13 Análisis de imagen	64
3.3.14 Caracterización eléctrica	64
3.3.15 Caracterización magnética	66
Bibliografía.....	68

4. SÍNTESIS Y SINTERIZACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS TIPO $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 71

4.1 Caracterización de los polvos en verde	73
4.1.1 Microscopia Electrónica de Barrido con Emisión de Campo	73
4.1.2 Distribución de tamaños de partícula	74
4.1.3 Difracción de rayos X	76
4.1.4 Espectroscopía Raman	78
4.1.5 Microscopía de Calefacción	83
4.2 Caracterización estructural y microestructural de las muestras cerámicas	87
4.2.1 Difracción de Rayos X	87
4.2.2 Caracterización por MEB-EC y TEM	92
4.2.3 Caracterización por Espectroscopía Raman	108
4.2.4 Caracterización por Espectroscopía de Emisión Fotelectrónica	112
4.2.5 Caracterización por Absorción de Rayos X cerca del borde estructural	114
4.3 Comentarios finales	116
Bibliografía	117

5. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE CERÁMICAS TIPO $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 121

5.1 Caracterización eléctrica por espectroscopía de impedancia	123
5.2 Respuesta eléctrica en dc.....	128
5.3 Correlación entre las propiedades eléctricas.....	134
5.4 Modelo IBLC bimodal.....	138
5.5 Comentarios finales	141
Bibliografía	143

6. EFECTO DEL DOPADO EN LA ESTRUCTURA, MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE CERÁMICAS TIPO $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	147
6.1 Caracterización estructural y microestructural	149
6.2 Caracterización eléctrica	161
6.2.1 Caracterización eléctrica por espectroscopía de impedancia.....	162
6.2.1 Respuesta eléctrica en dc	179
6.3 Comportamiento magnético	186
6.4 Comentarios finales	191
Bibliografía	192
 7. ESTRUCTURA DEL BORDE DE GRANO EN CERÁMICAS TIPO $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	 195
7.1 Aspectos experimentales que incumplen los requisitos necesarios para aplicar el modelo IBLC	197
7.1.1 Aspectos microestructurales	197
7.1.2 Aspectos eléctricos.....	198
7.2 Estructura del borde de grano en cerámicas tipo CCTO	199
7.3 Comentarios finales	208
Bibliografía	210
 8. CONCLUSIONES	 213

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Celda unidad de la perovskita ABO_3 .	5
Figura 1.2. Tipos de desplazamientos atómicos en las perovskitas: (a) alargamiento de los octaedros (b) movimiento del catión B y (c) giro de los octaedros.	7
Figura 1.3. Representación del desdoblamiento de los orbitales d del catión central según la teoría de campo cristalino, en un campo octaédrico y en un campo plano cuadrado.	8
Figura 1.4. Valores típicos de la conductividad electrónica a temperatura ambiente y su dependencia con la temperatura para conductores, semiconductores y aislantes. Adaptado de [17].	10
Figura 1.5. Representación de la teoría de bandas para un conductor, un semiconductor y un aislante.	10
Figura 1.6. Representación de la teoría de bandas para un semiconductor tipo n y un semiconductor tipo p.	11
Figura 1.7. Ciclo de histéresis ferroeléctrico [2].	14
Figura 1.8. Esquema de la sección de los modelos (a) SBLC y (b) IBLC.	15
Figura 1.9. Ejemplos de ciclos P-E en materiales no ferroeléctricos.	16
Figura 1.10. (a) Evolución de la constante dieléctrica relativa ϵ_r , con la temperatura. (b) Evolución de las pérdidas dieléctricas, $\text{tg } \delta$, con la temperatura [22].	17
Figura 1.11. Estructura del CCTO. Los cationes Ca^{2+} se representan en blanco, los cationes Cu^{2+} en azul, los cationes Ti^{4+} en verde y los aniones O^{2-} en rojo. (a) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (b) subred TiO_6 octaédrica y (c) subred CuO_4 plano cuadrada.	19
Figura 1.12. Circuito equivalente para las cerámicas CCTO.	25
Figura 3.1. ATD-TG de la mezcla homogénea de reactivos para formar CCTO.	46
Figura 3.2. Diagrama de flujo del procedimiento experimental seguido para la obtención de las cerámicas tipo CCTO estudiadas en la presente tesis.	48
Figura 3.3. Fuerza interatómica frente a la distancia. Adaptado de [11].	58
Figura 3.4. Espectro de Absorción de Rayos X (XAS) para una lámina de cobre metálico.	61
Figura 4.1. Micrografías obtenidas por MEB-EC de los polvos en verde (a-b) CCTO-SC (c-d) CCTO-DC.	74

Figura 4.2. Distribución de tamaño de partícula de los polvos en verde CCTO-SC y CCTO-DC.	75
Figura 4.3. Difractogramas correspondientes a los polvos en verde CCTO-SC y CCTO-DC.	76
Figura 4.4. Difractogramas, en escala logarítmica, correspondientes a los polvos en verde (a) CCTO-DC y (b) CCTO-SC.	77
Figura 4.5. Representación esquemática de los modos de rotación del octaedro TiO_6 [6].	78
Figura 4.6. Espectros Raman de (a) polvos en verde CCTO-DC (b) polvos en verde CCTO-SC (c) Cu_2O comercial (d) Cu_2O comercial parcialmente oxidado y (e) CuO comercial.	80
Figura 4.7. Espectros Raman de los polvos en verde CCTO-DC y CCTO-SC. Las líneas discontinuas indican la deconvolución del espectro y la zona rayada el área del pico correspondiente a la fase Cu_xO	81
Figura 4.8. Contracción frente a la temperatura de los polvos en verde CCTO-SC y CCTO-DC. (a) Entre 25 y 1200 °C. (b) Ampliación entre 900 y 1175 °C.....	85
Figura 4.9. Difractogramas correspondientes a las cerámicas sinterizadas a 1100 °C durante 2, 4, 8, 16 y 32 h (a) CCTO-SC y (b) CCTO-DC.	88
Figura 4.10. Difractogramas, en escala logarítmica, correspondientes a las cerámicas CCTO-SC sinterizadas a 1100 °C durante (a) 2 h (b) 4 h (c) 8 h (d) 16 h y (e) 32 h.....	89
Figura 4.11. Difractogramas, en escala logarítmica, correspondientes a las cerámicas CCTO-DC sinterizadas a 1100 °C durante (a) 2 h (b) 4 h (c) 8 h (d) 16 h y (e) 32 h.	90
Figura 4.12. (a) Evolución del tamaño de cristalito con el tiempo de sinterización para cerámicas CCTO-SC y CCTO-DC (b) Evolución del parámetro de red con el tiempo de sinterización para cerámicas CCTO-SC y CCTO-DC.	91
Figura 4.13. CCTO-SC sinterizado 16 h y tratado térmicamente. (a) y (c) Micrografías obtenidas mediante MEB-EC. (b) y (d) Micrografías de MFA correspondientes.	93
Figura 4.14. Micrografía obtenida por MEB-EC de una cerámica CCTO-SC sinterizada durante 16 h y molturada en molino de nylon.....	95
Figura 4.15. Micrografía obtenida por MEB-EC de una cerámica CCTO-SC sinterizada durante (a) y (b) 2 h (c) y (d) 16h (e) y (f) 32 h.	96
Figura 4.16. Difractograma de una cerámica CCTO-SC sinterizada durante 16 h y tratada térmicamente.	99

Figura 4.17 Micrografías obtenidas mediante MEB-EC para cerámicas CCTO-DC sinterizadas durante (a) y (b) 2 h (c) y (d) 32 h.	100
Figura 4.18. (a) Micrografía obtenida mediante MEB-EC de una cerámica CCTO-DC sinterizada durante 2 h; la flecha señala la dirección y sentido en que se han realizado los análisis EDS. (b) Análisis elemental de la flecha trazada en la micrografía de la figura 4.18.a.	101
Figura 4.19. Micrografía obtenida mediante MEB-EC de la cerámica CCTO-DC sinterizada durante 32 h (a) punto triple con composición rica en CaO (b) la flecha señala la dirección y sentido en que se han realizando análisis EDS (c) Análisis elemental de la flecha trazada en la micrografía de la figura 4.19.b.	103
Figura 4.20. Micrografía obtenida mediante MET de granos de una cerámica CCTO-DC sinterizada durante 2 h.	104
Figura 4.21. Micrografía obtenida mediante MET de granos de una cerámica CCTO-DC sinterizada durante 32 h.	106
Figura 4.22. Evolución del tamaño de grano de las cerámicas CCTO-SC y CCTO-DC con el tiempo de sinterización.	107
Figura 4.23. Espectros Raman para las cerámicas CCTO-DC sinterizadas durante (a) 2 h (b) 16 h y (c) 32 h.	108
Figura 4.24. (a) Micrografía de la zona que se ha caracterizado mediante microscopía Raman confocal, en la cerámica CCTO-DC sinterizada 2 h. (b) Mapa de colores de los distintos espectros Raman presentes en la zona bajo estudio. (c) Espectros Raman correspondientes al mapa de colores.	110
Figura 4.25. (a) Micrografía de la zona que se ha caracterizado mediante microscopía Raman confocal, en la cerámica CCTO-DC sinterizada 32 h. (b) Espectros Raman. (c) Mapa de colores de los distintos espectros Raman presentes en la zona bajo estudio.	111
Figura 4.26. Evolución con el tiempo de sinterización de los espectros XPS de Cu y Ti del CCTO-DC (a) $\text{Cu}2p_{3/2}$ (b) pico Auger Cu_{LMM} y (c) $\text{Ti}2p_{3/2}$	113
Figura 4.27. Espectros XANES para las cerámicas CCTO-DC sinterizadas durante 2 y 32 h.	115
Figura 5.1. (a) Evolución de la constante dieléctrica con la frecuencia de cerámicas CCTO-SC sinterizadas a distintos tiempos. (b) Evolución de las pérdidas dieléctricas con la frecuencia.	124
Figura 5.2. (a) Evolución de la constante dieléctrica de cerámicas CCTO-DC sinterizadas a distintos tiempos con la frecuencia. (b) Evolución de las pérdidas dieléctricas de cerámicas CCTO-DC sinterizadas a distintos tiempos con la frecuencia.	125

Figura 5.3. Comparación de la evolución de la constante dieléctrica a 1 kHz de las cerámicas CCTO-SC y CCTO-DC con el tiempo de sinterización.	127
Figura 5.4. Evolución de la característica J-E con el tiempo de sinterización: (a) cerámicas CCTO-SC y (b) cerámicas CCTO-DC.....	128
Figura 5.5. Evolución de la característica J-E con el tiempo de sinterización en cerámicas CCTO-SC enfriadas bruscamente.	132
Figura 5.6. Evolución del tamaño medio de grano y la constante dieléctrica a 1 kHz con el tiempo de sinterización para cerámicas CCTO-DC.	135
Figura 5.7. Evolución de la resistividad de las barreras y del porcentaje de barreras dieléctricas activas con el tiempo de sinterización para cerámicas CCTO-DC.	137
Figura 5.8. Esquema del modelo IBLC bimodal propuesto por Pam y col.(a) esquema de las dimensiones empleadas en el cálculo IBLC. (b) Esquema de las regiones eléctricas de cada tipo de grano. (c) Circuitos equivalentes correspondientes a cada tipo de grano [35]	138
Figura 5.9. Evolución de la constante dieléctrica experimental con el tiempo de sinterización (círculos rojos, la línea roja es una guía para los ojos) junto al valor de constante dieléctrica calculada con el modelo IBLC para distintos valores de constante dieléctrica intergranular (líneas y triángulos azules).....	140
Figura 6.1. Difractogramas correspondientes a las cerámicas CCTOF sinterizadas a tiempos comprendidos entre 2 y 32 h.....	150
Figura 6.2. Difractogramas, en escala logarítmica, correspondientes a las cerámicas CCTOF sinterizadas a 1100 °C durante (a) 2 h (b) 4h (c) 16 h y (d) 32 h	150
Figura 6.3. Difractogramas correspondientes a las cerámicas CCTON sinterizadas a tiempos comprendidos entre 2 y 32 h.....	151
Figura 6.4. Difractogramas, en escala logarítmica, correspondientes a las cerámicas CCTON sinterizadas a 1100 °C durante (a) 2 h (b) 4 h (c) 16 h y (d) 32 h.....	152
Figura 6.5. (a) Evolución del tamaño de cristalito con el tiempo de sinterización en cerámicas CCTOF y CCTON. (b) Evolución del parámetro de red con el tiempo de sinterización.	153
Figura 6.6. Micrografías de MEB-EC de cerámicas CCTOF sinterizadas durante (a) 2 h y (b) 32 h y cerámicas CCTON sinterizadas durante (c) 2 h y (d) 32 h.....	154
Figura 6.7. Espectros Raman promedio de las cerámicas CCTOF sinterizadas durante (a) 2 h (b) 16 h y (c) 32 h.....	156

Figura 6.8. Espectros Raman del interior de grano de una cerámica CCTOF sinterizada durante 2 h.	157
Figura 6.9. Espectros Raman promedio de las cerámicas CCTON sinterizadas durante (a) 2 h (b) 16 h y (c) 32 h.	158
Figura 6.10. Espectros XPS de Cu y Ti para las cerámicas CCTO-SC, CCTOF, CCTOFp y CCTON (a) Estudio del pico $Ti2p_{3/2}$ (b) Estudio del pico $Cu2p_{3/2}$	159
Figura 6.11. Espectros XANES para las cerámicas CCTOF sinterizadas durante 2 y 32 h.	160
Figura 6.12. Cerámicas CCTOF sinterizadas durante 2, 16 y 32 h. (a) Evolución de la constante dieléctrica relativa con la frecuencia (b) pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia. Evolución de la constante dieléctrica real (c) e imaginaria (d) en función de la frecuencia.....	163
Figura 6.13. Cerámicas CCTON sinterizadas durante 2, 16 y 32 h. (a) Evolución de la constante dieléctrica relativa con la frecuencia (b) pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia. Evolución de la constante dieléctrica real (c) e imaginaria (d) en función de la frecuencia.....	164
Figura 6.14. Diagramas de Argand Z'' frente a Z' para cerámicas (a-b) CCTO-SC (c) CCTOF (d) CCTONsinterizadas durante 2, 16 y 32 h.	166
Figura 6.15. Circuito equivalente para las cerámicas CCTO.	169
Figura 6.16. Curvas de Debye para las cerámicas.(a) CCTO-SC (b) CCTOF y (c) CCTON, sinterizadas durante 2, 16 y 32 h	171
Figura 6.17. Modulo de la impedancia y desfase de la impedancia frente a la frecuencia (a) CCTO-SC (b) CCTOF y (c) CCTON, sinterizadas durante 2, 16 y 32 h.....	174
Figura 6.18. Evolución del módulo de la constante dieléctrica, de la constante dieléctrica real e imaginaria y de las pérdidas dieléctricas con la frecuencia y la temperatura (a-b) CCTO-SC (c-d) CCTOF y (e-f) CCTON.....	176
Figura 6.19. Representación de Arrhenius para las cerámicas sinterizadas durante 32 h.(a) CCTO-SC (b) CCTOF y (c) CCTON.....	178
Figura 6.20. Evolución de la característica J-E con el tiempo de sinterización (a) cerámicas CCTOF y (b) cerámicas CCTOF enfriadas bruscamente.....	180
Figura 6.21. Evolución de la característica J-E con el tiempo de sinterización de cerámicas CCTOF _{0.3}	181
Figura 6.22. Evolución de la característica J-E con el tiempo de sinterización (a) cerámicas CCTON y (b) cerámicas CCTON enfriadas bruscamente.....	183

Figura 6.23. Evolución de la resistividad de las barreras y del porcentaje de barreras dieléctricas activas con el tiempo de sinterización (a) CCTOF y (b) CCTON	185
Figura 6.24. Curvas de imanación frente al campo magnético (a) CCTO-SC (b) CCTON (c) CCTOF (d) CCTOF _{0.3}	186
Figura 6.25. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura. La línea negra indica los resultados experimentales, la línea discontinua azul refleja el ajuste AFM y la línea discontinua roja la contribución paramagnética (a) CCTO (b) CCTON (c) CCTOF (d) CCTOF _{0.3}	188
Figura 7.1. Simulación de la formación de una barrera de potencial en un borde de grano eléctricamente activo. (a) Unión de dos granos semiconductores separados por una capa intermedia de material de borde de grano. (b) Formación de la barrera Schottky de potencial. Φ_B es la altura de la barrera y d es la anchura de la zona espacial de carga o zona de depleción. E_c es el fondo de la banda de conducción, E_F es el nivel de Fermi, E_v es la banda de valencia E_{Fn} es el nivel de Fermi del material del borde de grano y n_t representa la carga atrapada en la interfase.	200
Figura 7.2. Efecto del voltaje aplicado sobre la estructura de bandas de un borde de grano eléctricamente activo.....	201
Figura 7.3. Modelo del borde de grano tipo barrera Schottky para cerámicas tipo CCTO.	203
Figura 7.4. Diagrama de energía de bandas para cerámicas tipo CCTO.	204
Figura 7.5. Esquema de la conducción para cerámicas tipo CCTO (a) Conducción a través del borde de grano (b) Conducción a través de la fase intergranular.	205
Figura 7.6. (a) Evolución de la capacidad en función de un campo bias y frecuencias seleccionadas para una cerámica CCTON sinterizada durante 32 h (b) ampliación de la medida realizada a 10^2 Hz y (c) ampliación de la medida realizada a 10^5 Hz.	206
Figura 7.7. Dependencia de la polarización con el campo bias a frecuencias seleccionadas para una cerámica CCTON sinterizada durante 32h. El inserto muestra una ampliación de la región de bajo campo bias.	208

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Datos característicos de los reactivos empleados en las síntesis de materiales tipo CCTO. d50 indica el tamaño medio de partícula y Se la superficie específica.	46
Tabla 4.1. Datos característicos de los modos de vibración Raman activos para el CCTO [6].	79
Tabla 4.2. Modos de vibración Raman activos para el TiO ₂ rutilo [10].....	80
Tabla 4.3. Datos característicos de la deconvolución del espectro Raman del polvo CCTO-SC	82
Tabla 4.4. Datos característicos de la deconvolución del espectro Raman del polvo CCTO-DC.....	82
Tabla 4.5. Microanálisis por EDS en % de compuesto de las distintas zonas representativas para la cerámica CCTO-SC sinterizadas durante 2 h.	98
Tabla 4.6. Microanálisis por EDS en % de compuesto para la cerámica CCTO-SC sinterizadas durante 32 h.	98
Tabla 4.7. Microanálisis por EDS en % del óxido correspondiente al catión analizado para la cerámica CCTO-DC sinterizada durante 2h.	102
Tabla 4.8. Microanálisis por EDS en % del óxido correspondiente al catión analizado para la cerámica CCTO-DC sinterizada durante 32h.	104
Tabla 4.9. Análisis elemental realizado sobre los granos observados por MET para una cerámica CCTO-DC sinterizada durante 2 h. Los resultados se expresan en % del óxido correspondiente.....	105
Tabla 4.10. Análisis elemental realizado sobre los granos observados por MET para una cerámica CCTO-DC sinterizada durante 32 h. Los resultados se expresan en % del óxido correspondiente.....	106
Tabla 4.11. Evolución con el tiempo de sinterización de las energías de enlace de los electrones de la corteza (eV) y de las proporciones superficiales de las especies Cu, Ti y O para las cerámicas CCTO-DC.	113
Tabla 5.1. Valores de alfa (α), voltaje de corte (V_c) y corrientes de fuga (J_f) para las cerámicas CCTO-DC en función del tiempo de sinterización.	131
Tabla 5.2. Barreras activas de las cerámicas CCTO-DC en función del tiempo de sinterización.....	134

Tabla 6.1. Datos característicos de las distintas zonas eléctricas para las cerámicas CCTO-SC sinterizadas durante 2, 16 y 32 h.	167
Tabla 6.2. Datos característicos de las distintas zonas eléctricas para las cerámicas CCTOF sinterizadas durante 2, 16 y 32 h.	167
Tabla 6.3. Datos característicos de las distintas zonas eléctricas para las cerámicas CCTON sinterizadas durante 2, 16 y 32 h.	168
Tabla 6.4. Valores de energía de activación y coeficientes de regresión de las distintas zonas eléctricas para las cerámicas CCTO-SC, CCTOF y CCTON sinterizadas durante 32h.	178
Tabla 6.5. Valores de alfa (α), voltaje de corte (V_c) y corrientes de fuga (J_f) para las cerámicas CCTOF y CCTOF-Q, en función del tiempo de sinterización.....	181
Tabla 6.6. Valores de alfa (α), voltaje de corte (V_c) y corrientes de fuga (J) de las cerámicas CCTOF _{0.3} , en función del tiempo de sinterización.	182
Tabla 6.7. Valores de alfa (α), voltaje de corte (V_c) y corrientes de fugas (J_f) para las cerámicas CCTON y CCTON enfriadas bruscamente, en función del tiempo de sinterización.	184
Tabla 6.8. Parámetros del ajuste magnético.	189

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación del trabajo

Debido a los requerimientos actuales de miniaturización de los dispositivos microelectrónicos para su uso en diversas aplicaciones, existe un gran interés científico y tecnológico por encontrar materiales con alta constante dieléctrica que puedan emplearse como condensadores. Un requisito fundamental para estos materiales es que sus propiedades dieléctricas no se vean comprometidas por la disminución de su tamaño. Las propiedades estáticas y dinámicas de los materiales ferroeléctricos, tales como $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ y $\text{Pb}(\text{Mg,Nb})\text{O}_3$, han sido ampliamente estudiadas para varias aplicaciones tales como memorias de acceso aleatorio dinámicas/ferroeléctricas, sistemas micro electromecánicos (MEMSs) y circuitos comerciales de radio frecuencia integrados. Todas estas aplicaciones se basan en valores elevados de la constante dieléctrica y de los potenciales de ruptura dieléctricos, junto a pérdidas dieléctricas pequeñas. Sin embargo, los materiales ferroeléctricos presentan una acusada dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura limitando su uso en un gran número de aplicaciones [1], en particular aquellas que requieren temperaturas de trabajo en un amplio rango. Una de las soluciones que se han empleado consiste en el diseño de microestructuras diferenciadas de coraza de grano-interior de grano que dan lugar, por ejemplo, a condensadores tipo X7R con una variación de la capacidad menor al 15% en un rango de temperaturas de -55°C a 125°C . Este tipo de condensadores es $\sim 58\%$ de los empleados a nivel mundial con más de 10^{18} unidades. Sin embargo, la integración de este tipo de materiales con microestructura compleja, presenta problemas muy difíciles de resolver cuando requieren ser integrados en estructuras monolíticas [2].

Recientemente los materiales con estructura tipo perovskita y formulación $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, conocidos por su acrónimo CCTO, han despertado un gran interés debido a que poseen un valor de constante dieléctrica elevado (3.5×10^5 para monocristales [3] y 2.5×10^5 para materiales cerámicos [4]). La constante dieléctrica es relativamente independiente de la frecuencia en un rango de DC a 10^6 Hz y posee buena estabilidad térmica en un intervalo de temperaturas entre 100 y 400 K [5]. El inconveniente principal

que posee este material es que presenta altos valores de pérdidas dieléctricas lo que, en la actualidad, no hace posible su uso en dispositivos microelectrónicos.

1.2 Óxidos con estructura tipo perovskita

El prototipo de los materiales con estructura perovskita es el mineral CaTiO_3 , descubierto por el geólogo alemán Gustav Rose en 1839 en los montes Urales (Rusia), aunque el nombre mineralógico se debe al Conde Lev Aleksevich von Perovski [6], mineralogista ruso. “Perovskita” también es el nombre de un grupo de compuestos más general que adopta la misma estructura cristalina cuya fórmula general es ABX_3 . La clase aniónica de perovskitas incluye cloruros, bromuros, hidruros y oxinitruros, a pesar de que la gran mayoría de las perovskitas son óxidos y fluoruros [7]. La variedad de cationes que pueden dar lugar a este tipo de estructura es muy amplia, pudiendo incorporarse prácticamente todos los cationes metálicos de la tabla periódica. Estructuralmente, las perovskitas pueden sufrir distorsiones como inclinación, desplazamiento del ión central y cambio en la coordinación del poliedro.

Los óxidos tipo perovskita forman un extenso grupo dentro de la familia de las perovskitas y son ampliamente estudiados debido al variado rango de propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y mecánicas que presentan. Dichas características están íntimamente ligadas a la composición química y la estructura cristalina de los compuestos. Las relaciones entre estructura-microestructura-propiedades, han sido objeto de numerosos estudios motivados por la curiosidad científica y las necesidades prácticas de aplicaciones industriales. Los óxidos con estructura perovskita ideal presentan la fórmula general ABO_3 , donde los cationes A, rodeados de doce átomos de oxígeno, presentan un tamaño similar al oxígeno y mayor que los cationes B, que se encuentran coordinados a seis átomos de oxígeno [7,8]. Los aniones de oxígeno se consideran coordinados, generalmente, a cuatro cationes A y dos cationes B. De este modo, la estructura perovskita ideal puede describirse como un empaquetamiento cúbico compacto de capas AO_3 paralelas a los planos $\{111\}$ en una celda unidad centrada en las caras. Las capas AO_3 presentan 1/4 de las posiciones aniónicas sustituidas por los cationes A. En una celda unidad simple de perovskita cúbica centrada en las caras existen cuatro huecos octaédricos. Un cuarto de estos huecos está

formado por seis oxígenos y ocupado por los cationes B, mientras que los otros tres huecos, formados por dos cationes A y cuatro oxígenos, se encuentran vacíos. En la [figura 1.1](#) se observa el esquema de una celda unidad de perovskita cúbica ideal.

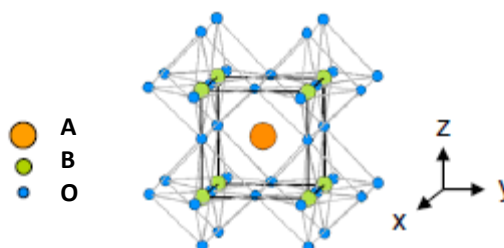


Figura 1.1. Celda unidad de la perovskita ABO₃.

Las perovskitas ideales son cúbicas y pertenecen al grupo espacial de simetría Pm3m. En la práctica, los óxidos tipo perovskita presentan una amplia flexibilidad composicional y las posiciones A y/o B pueden ocuparse por varios elementos con distintos tamaños, originando distorsión en el octaedro y por tanto, reducción de la simetría cristalina. Las posiciones A suelen ocuparse por elementos alcalinos, alcalinotérreos, tierras raras y otros iones metálicos grandes como plomo y bismuto, mientras que las posiciones B suelen ocuparse por Aluminio, Galio y diversos metales de transición. El efecto que tiene el tamaño del catión sobre la estabilidad de la estructura perovskita, se suele caracterizar empleando el factor de tolerancia, t , introducido por Goldschmidt [9] en 1926, y definido por la relación:

$$t = \frac{R_a + R_b}{\sqrt{2}(R_b + R_x)} \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

donde R_a , R_b y R_x son los radios iónicos de los cationes A y B y del anión X, respectivamente. El valor de t aceptable para la obtención de perovskitas tridimensionales estables se encuentra entre 0.75 y 1. Además, el valor del factor de tolerancia da información acerca del posible giro de los octaedros y otras deformaciones, siendo así una ayuda para la determinación de su sistema cristalino [10]:

$t = 1$ perovskita cúbica

$t < 1$ perovskita tetragonal

$t \ll 1$ perovskita ortorrómbica

$t \lll 1$ perovskita monoclinica

Las distintas posibilidades de ocupación de las posiciones A y/o B dan lugar a desplazamientos atómicos que pueden ser de distinta naturaleza, y que frecuentemente son responsables de las excepcionales propiedades de estos materiales. Así, la distorsión de la estructura ideal de la perovskita puede manifestarse como una inclinación del octaedro, desplazamiento del ión central o como distorsiones del octaedro, debidos a distintos factores como diferencia de tamaño entre los iones de la estructura, interacciones metal-metal, interacciones entre enlaces covalentes, distorsión Jahn-Teller o efectos de par de electrones. La finalidad de estas distorsiones estructurales es alcanzar un estado de menor energía en la red cristalina.

En la [figura 1.2](#), se muestran algunos de los desplazamientos más comunes [11]: (1) alargamiento de los octaedros de oxígeno, situados alrededor del catión B, que derivan en una estructura bipirámide de base cuadrada, [Fig.1.2.a](#) (2) desplazamiento del catión B situado en el centro del octaedro, [Fig.1.2.b](#) (3) giros de los octaedros BO_6 que modifican la cavidad ocupada por el catión A, [Fig.1.2.c](#).

1. Inclinación del octaedro:

Es el tipo de distorsión más común en perovskitas y se debe a la diferencia de tamaño entre los iones de la estructura, en la que el catión de la posición A es demasiado pequeño para compartir la esquina BO_6 de la red de octaedros [12]. Para minimizar la energía de la estructura, el octaedro se inclina, acortando la distancia de enlace A-O, modificando la coordinación y simetría de las posiciones A de la estructura. En perovskitas, para describir la inclinación de los octaedros se emplea la notación de Glazer [13], que asume que el octaedro BO_6 es rígido y que la inclinación de los mismos no repercute en la conectividad a través de las esquinas del octaedro de la red estructural. Para describir las rotaciones alrededor de cada eje se emplean dos parámetros: una letra para especificar la magnitud de la rotación en cada eje, empleando distintas letras si las rotaciones son distintas, y un superíndice que indica como es la rotación del octaedro en las capas adyacentes. Un

superíndice “+” señala que la rotación de las capas adyacentes se produce en fase, es decir en la misma dirección, mientras que un superíndice “-” corresponde a rotaciones adyacentes en dirección opuesta. Para reflejar la ausencia de rotación en un eje se emplea el superíndice “0”.

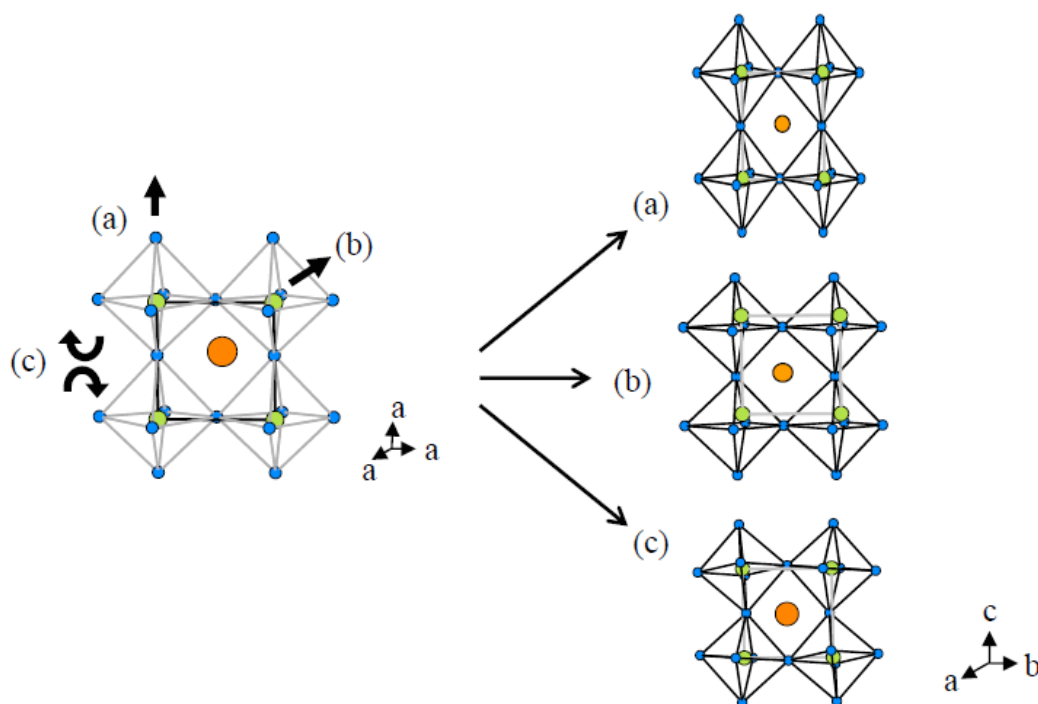


Figura 1.2. Tipos de desplazamientos atómicos en las perovskitas: (a) alargamiento de los octaedros (b) movimiento del catión B y (c) giro de los octaedros.

2. Desplazamiento de un ión de su posición central:

Tiene lugar cuando se desplaza uno o los dos cationes situados en posición A y/o B, del centro de sus respectivas posiciones de coordinación. El desplazamiento de los cationes de su posición central está favorecido en cationes con pares de electrones sin compartir y cationes con orbitales d^0 . El movimiento del catión en posición B del centro del octaedro BO₆, es común cuando el catión presenta orbitales d vacíos y origina el conocido fenómeno de ferroelectricidad. Un ejemplo ilustrativo de este efecto se encuentra en la perovskita ferroeléctrica BaTiO₃, en la que pueden acontecer tres desplazamientos distintos del catión Ti⁴⁺, en el centro del octaedro TiO₆, y así, en función de la dirección en la que se

produzca el desplazamiento, se obtiene una estructura tetragonal, ortorrómbica o romboédrica.

3. Distorsión del octaedro:

Se produce cuando el desplazamiento de un catión del octaedro provoca la distorsión o cambio de forma del octaedro, para así mantener al catión que se ha desplazado en su posición central. Para minimizar la energía de la estructura, el enlace B-O aumenta o disminuye su longitud o se produce una modificación del ángulo de enlace. En un ambiente de coordinación octaédrica, los niveles de energía de los orbitales d del catión central se desdoblan debido a las interacciones entre dichos orbitales y los orbitales de los aniones O^{2-} que les rodean, según la teoría de campo cristalino para un campo octaédrico, figura 1.3.

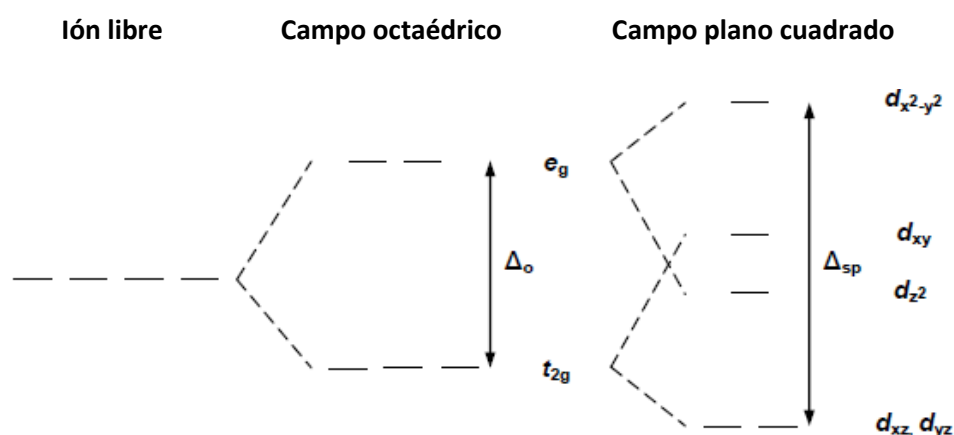


Figura 1.3. Representación del desdoblamiento de los orbitales d del catión central según la teoría de campo cristalino, en un campo octaédrico y en un campo plano cuadrado.

Como se observa en la figura 1.3, se forman dos orbitales e_g degenerados y tres orbitales degenerados t_{2g} de menor energía. Cuando el octaedro acomoda metales de transición con número impar de electrones d en los orbitales e_g , el octaedro se distorsiona para alcanzar un estado de menor energía que el que presenta en el campo octaédrico. En términos estructurales esta distorsión provoca la contracción o elongación de dos enlaces opuestos, originando un octaedro tetragonalmente distorsionado. La situación extrema que

se produce por el alargamiento de los enlaces conduce a la eliminación de dos aniones O^{2-} opuestos, creándose un entorno plano cuadrado para el catión. Los cationes de metales de transición que suelen presentar distorsión Jahn-Teller presentan configuraciones del tipo d^9 , como el Cu^{2+} , bajo espín d^7 , como el Co^{2+} o alto espín d^4 , como el Mn^{3+} .

La sustitución de cationes A y/o B es una forma común de mejorar las propiedades de óxidos tipo perovskita. Cuando dos o más cationes ocupan un sitio A y/o B, los cationes pueden distribuirse de forma ordenada o desordenada [7,8]. El ordenamiento en posiciones A presenta la fórmula general $A'_{1/2}A''_{1/2}BO_3$ y $A'_{1/4}A''_{3/4}BO_3$ según proporciones 1:1 y 1:3, respectivamente, como en el caso de $Ca_{1/4}Cu_{3/4}TiO_3$ [14]. El ordenamiento de posiciones B es más frecuente que el de posiciones A, y suele manifestarse en proporción 1:2, según la fórmula $A^{2+}M'_{1/3}{}^{2+}M''_{2/3}{}^{5+}O_3$ [15]. En la década de 1960, Galasso [8], investigó de forma sistemática el ordenamiento en óxidos tipo perovskita, proponiendo que las diferencias de tamaño y carga de los cationes eran la fuerza motriz que impulsaba el ordenamiento catiónico. En la práctica, el ordenamiento catiónico es fuertemente dependiente de las condiciones de preparación de la muestra, de la estequiometría del material o el dopado del mismo. La influencia del ordenamiento en las propiedades eléctricas del material, ha motivado la existencia de un amplio número de trabajos en este tópico.

1.3 Propiedades eléctricas de los materiales

Los materiales eléctricos se pueden clasificar en función de su conductividad. La conductividad, σ , es la habilidad que presentan las cargas para moverse en un material bajo la aplicación de un campo eléctrico y depende del número de portadores, de su carga y de la movilidad que presentan en el seno del material. Los portadores de carga pueden ser iónicos, electrónicos o una combinación de ambos [16]. Atendiendo a su conductividad los materiales se pueden clasificar en conductores, semiconductores y aislantes. Los óxidos de metales de transición presentan un amplio rango de conductividad electrónica y pueden presentar comportamiento conductor, semiconductor o aislante.

En la **figura 1.4** se muestra la clasificación de los materiales en función de su conductividad electrónica y su dependencia con la temperatura.

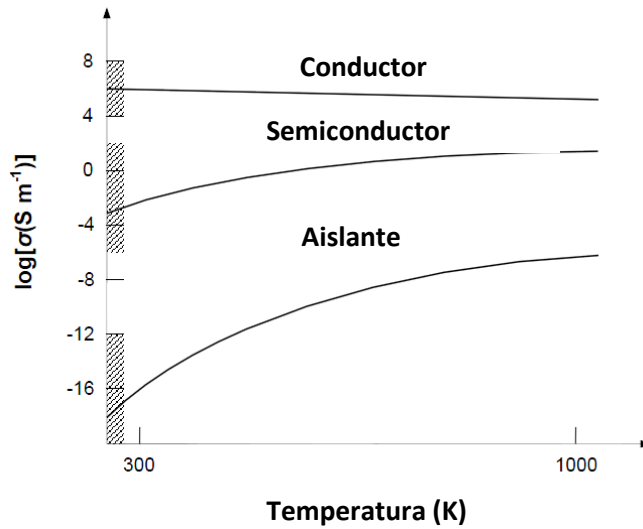


Figura 1.4. Valores típicos de la conductividad electrónica a temperatura ambiente y su dependencia con la temperatura para conductores, semiconductores y aislantes. Adaptado de [17]

Las diferencias de conductividad eléctrica en conductores, semiconductores y aislantes se puede explicar por las diferencias entre la estructura de bandas, el grado de ocupación de las bandas de valencia y la diferencia de energías entre bandas llenas y vacías, como se representa en la [figura 1.5](#). En esta representación, E_f , indica el nivel de Fermi, que es el nivel lleno de mayor energía en el cero absoluto de temperatura y E_{bg} , la energía necesaria para promocionar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción vacía.

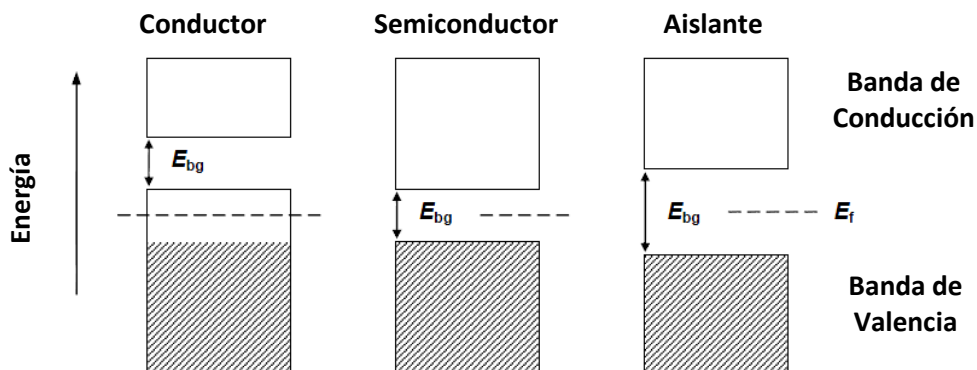


Figura 1.5. Representación de la teoría de bandas para un conductor, un semiconductor y un aislante.

1.3.1 Semiconductores

Los valores de conductividad en materiales semiconductores a temperatura ambiente son $\sim 10^{-6}$ - 10^2 S m⁻¹ [17]. La conductividad intrínseca en materiales semiconductores se debe a la promoción por energía térmica de electrones a través del *band gap* hasta la banda de conducción, es decir, depende tanto de la temperatura como de la energía del *band gap*. Cuando aumenta la temperatura la movilidad de los electrones disminuye debido a las colisiones electrón-fonón, pero incrementa el número de portadores de carga por lo que el efecto global es un aumento de la conductividad.

El valor de conductividad en materiales semiconductores puede modificarse dopando los materiales con elementos que aportan electrones a la banda de conducción, conductividad tipo n, o creando huecos en la banda de valencia, conductividad tipo p, como se muestra en la [figura 1.6](#).

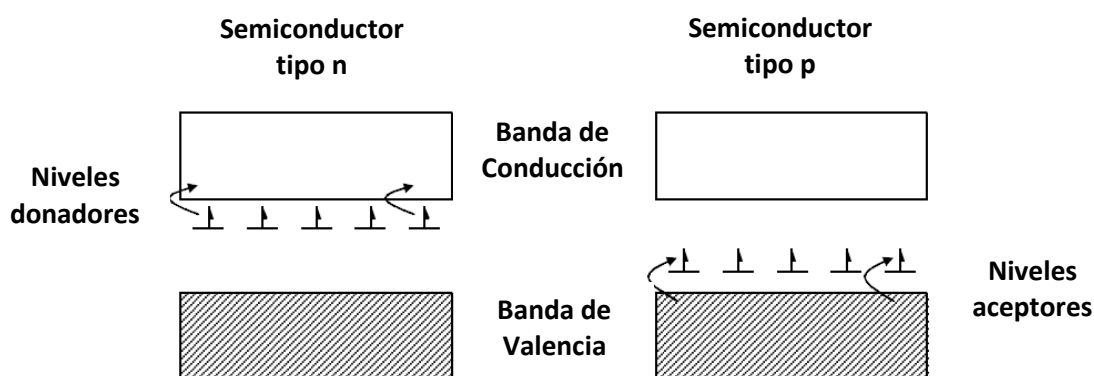


Figura 1.6. Representación de la teoría de bandas para un semiconductor tipo n y un semiconductor tipo p.

En semiconductores tipo n, los orbitales adicionales ocupan niveles de energía discretos, ligeramente por debajo de la banda de conducción, representando los niveles donadores. Estos niveles necesitan muy poca energía térmica para promocionar los electrones a la banda de conducción. En semiconductores tipo p, los niveles de energía adicionales se sitúan ligeramente por encima de la banda de valencia, donde actúan como niveles aceptores de electrones activados térmicamente. Así, los niveles aceptores de un

semiconductor tipo p no participan directamente en la conducción sino que crean huecos en la banda de conducción, a través de los cuales tiene lugar la conducción.

1.3.2 Aislantes

Los materiales aislantes, comúnmente conocidos como dieléctricos, no presentan conductividad de largo alcance bajo la acción de un campo eléctrico, sino una polarización reversible de la carga que puede evaluarse midiendo su capacidad. La capacidad, C_0 , de un condensador de placas paralelo con una sección de área, A , separada una distancia, l , y vacío entre sus placas, se define por la ecuación 1.2 donde ϵ_0 , es la permitividad o constante dieléctrica de dicho espacio entre placas.

$$C_0 = \epsilon_0 \times (l/A) \quad (\text{Ecuación 1.2})$$

Al situar un material dieléctrico entre las placas del condensador, la capacidad aumenta dependiendo de la polarizabilidad del dieléctrico. Así, la permitividad relativa de un dieléctrico se define como el aumento proporcional de C frente a C_0 .

$$\epsilon_r = C/C_0 \quad (\text{Ecuación 1.3})$$

La mayoría de los sólidos iónicos tienen una $\epsilon_r = 1-10$, mientras que algunos materiales como ferroeléctricos, relaxores y condensadores de capa barrera poseen valores de ϵ_r o $\epsilon_{\text{eff}} \sim 10^3-10^4$, siendo ϵ_{eff} la constante dieléctrica efectiva.

1.4 Origen de valores de permitividad elevados en materiales dieléctricos

1.4.1 Mecanismos intrínsecos

Se deben a mecanismos de polarización intrínsecos asociados con la estructura cristalina y el ordenamiento electrónico de carga.

La constante dieléctrica de un material depende de los mecanismos de polarización que presenta. En materiales en volumen pueden darse tres mecanismos de polarización:

polarización electrónica, polarización iónica o atómica y dipolos o polarizabilidad orientacional [16]. La polarización total del material es la suma de cada una de estas contribuciones. La polarización electrónica se debe al desplazamiento que experimenta la nube electrónica de un átomo bajo el efecto de un campo eléctrico externo y tiene lugar en todos los materiales dieléctricos, originando valores de permitividad real ϵ_r al 10. La polarización iónica se debe al desplazamiento de cationes o aniones en la red cristalina. La polarización por dipolos, poco común en materiales iónicos, tiene su origen en la presencia de dipolos eléctricos permanentes incluso en ausencia de un campo eléctrico. Por último, existe un tipo de polarización asociada a interfases y no a materiales en volumen llamada polarizabilidad de carga espacial, que tiene lugar cuando las cargas móviles quedan atrapadas en una interfase. Esta polarización se pone de manifiesto a bajas frecuencias.

Los materiales con estructura cristalina no centrosimétrica que presentan una polarización efectiva espontánea no nula, cuyo sentido se puede invertir por medio de la acción de un campo eléctrico externo, se llaman ferroeléctricos. La ferroelectricidad es un fenómeno cooperativo caracterizado porque los momentos dipolares de cada celdilla unidad se suman para originar una polarización permanente, dando lugar a $\epsilon_r \sim 10^2$ - 10^4 .

Las propiedades de conmutación de la polarización vienen descritas por el ciclo de histéresis ferroeléctrico, en el que se muestra la dependencia de la polarización respecto a un campo eléctrico externo aplicado, [figura 1.7](#) [2]. El valor máximo posible alcanzado en presencia del campo externo es el de la polarización de saturación (P_s). El material ferroeléctrico mantiene una fracción de la polarización denominada polarización remanente, P_r , al eliminar el campo eléctrico, y aplicando un campo eléctrico en sentido opuesto al inicial se invierte el sentido del vector de polarización, lo que se denomina conmutación. El campo necesario para conmutar la polarización es el llamado campo coercitivo (E_c).

La constante dieléctrica de los materiales ferroeléctricos presenta una fuerte dependencia con la temperatura, denominándose la temperatura a la cual ϵ es máxima, temperatura de Curie, T_c , y en la cual, tiene lugar la transición de fase ferroeléctrica a paraeléctrica.

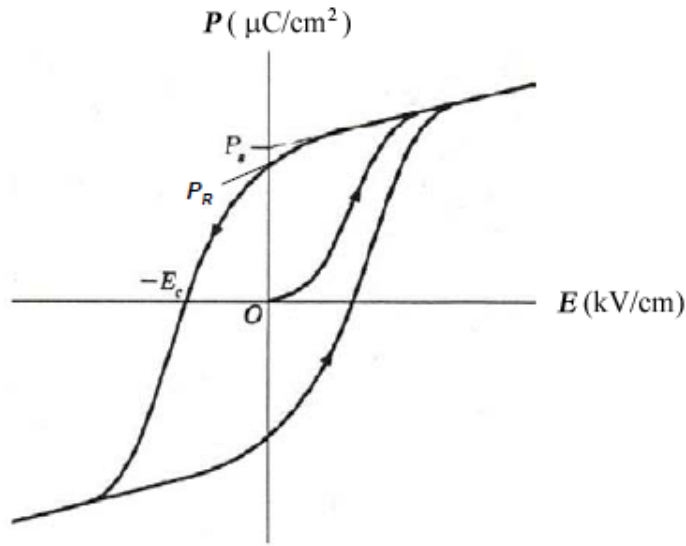


Figura 1.7. Ciclo de histéresis ferroeléctrico [2].

Los materiales relaxores son una clase de materiales ferroeléctricos que presentan nanodominios dipolares de corto alcance orientados al azar, que pueden reorientarse bajo un campo eléctrico externo. En materiales relaxores el máximo de la constante dieléctrica, T_m , no está asociado a transiciones de fase macroscópicas y se desplaza a mayores temperaturas con el aumento de la frecuencia de medida.

1.4.2 Mecanismos extrínsecos

La formación de barreras tipo Schottky en semiconductores eléctricamente heterogéneos, suele ser el origen de los mecanismos de polarización interfacial de tipo Maxwell-Wagner. Existen al menos tres tipos de artefactos de polarización asociados con barreras Schottky y todos ellos dan lugar a ϵ_r aparentemente altas: condensador de capa barrera superficial, condensador de capa barrera interna y efectos de electrodo.

Los condensadores de capa barrera o barrera de capa, comúnmente conocidos como BLC [17], derivado del acrónimo de su definición anglosajona *Barrier Layer Capacitor*, se basan en un medio conductor rodeado de una capa de alta resistencia. La diferencia de resistencia entre las dos regiones origina en la interfase una barrera tipo Schottky, atrapando carga espacial o móvil que origina la alta ϵ_{eff} . Existen dos tipos de condensadores

de capa barrera, como se muestra en la [figura 1.8](#): (1) condensador de capa barrera interna, IBLC, que presenta barreras resistivas internas en la interfase entre granos y bordes de grano en materiales policristalinos o cerámicos, [Fig. 1.8.a](#) y (2) condensador de capa barrera superficial, SBLC, en el que existe una capa superficial resistiva en la interfase exterior del material, [Fig. 1.8.b](#).

El efecto IBLC, está fuertemente influenciado por la microestructura del material y puede estimarse empleando la expresión [17]:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_r(t_g/t_{gb}) \quad (\text{Ecuación 1.4})$$

donde ϵ_r es la constante dieléctrica del borde de grano y se asume igual a la permitividad en volumen, y t_g y t_{gb} son el tamaño de grano medio y el espesor medio del borde de grano, respectivamente. Este modelo es una simplificación del comportamiento real del sistema, útil para evaluar la ϵ_{eff} de cerámicas tipo IBLC.

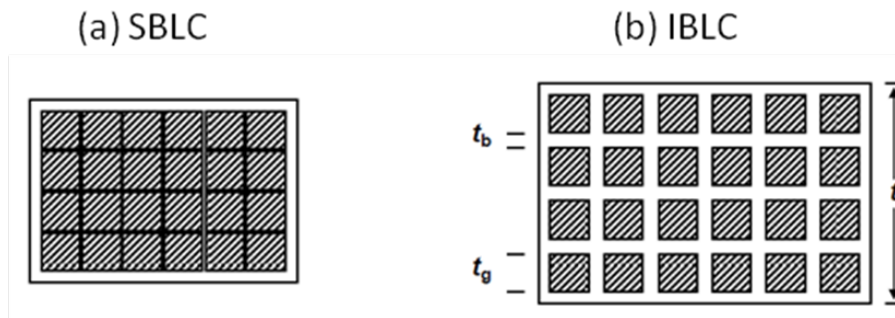


Figura 1.8. Esquema de la sección de los modelos (a) SBLC y (b) IBLC.

El efecto de electrodo se refiere a la formación de una barrera tipo Schottky entre el electrodo metálico y la superficie semiconductor de la muestra. Este efecto ha sido ampliamente estudiado debido a la gran relevancia que presenta en la fabricación de dispositivos semiconductores [18].

Cuando un electrodo metálico se aplica a un material semiconductor, si la función de trabajo del metal, Φ_m , es diferente de la del semiconductor, Φ_s , los electrones tienden a transferirse de uno a otro para equiparar los niveles de Fermi de ambos materiales. Según la teoría Mott-Schottky, la altura de la barrera Schottky es dependiente con la diferencia

entre las funciones de trabajo de ambos materiales [19], si bien se ha demostrado experimentalmente que el tratamiento seguido en la obtención de la muestra ejerce una notable influencia [20].

Además de los artefactos de polarización asociados a las barreras tipo Schottky, en ocasiones tienen lugar artefactos de polarización en ciclos P-E. Los ciclos de histéresis P-E suelen ser considerados una sólida evidencia de la presencia de ferroelectricidad en un material. Sin embargo, existen evidencias de la presencia de ciclos P-E tipo ferroeléctricos en materiales no ferroeléctricos que poseen dos contactos Schottky metal-semiconductor [21]. Dichas barreras pueden dar lugar a ϵ_r aparentes elevadas y, en algunos casos, máximos de ϵ_r aparentes dependientes con la temperatura, recordando el comportamiento de un material ferroeléctrico.

En la [figura 1.9](#) se recogen algunos ejemplos de ciclos P-E en dieléctricos no

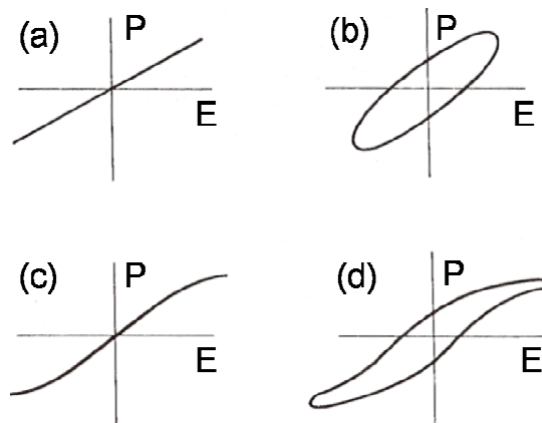


Figura 1.9. Ejemplos de ciclos P-E en materiales no ferroeléctricos.

1.5 Materiales basados en $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Recientemente el material tipo perovskita cúbica $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, CCTO, ha generado un gran interés debido a su alto valor de constante dieléctrica efectiva, observado tanto en conformado cerámico, como en monocristales o en lámina delgada. Las propiedades dieléctricas del CCTO exhiben una constante dieléctrica alta $\sim 10^3$ - 10^5 relativamente independiente de la temperatura, en el rango de 100-600 K, medido a baja frecuencia [4].

Al enfriar el material, la meseta de la alta ϵ_{eff} se transforma en una meseta de $\epsilon_r \sim 100$, por debajo de 100 K. Esta dramática caída de la permitividad a 100 K no está asociada a una transición de fases pero es altamente dependiente con la frecuencia de medida. Las [figuras 1.10 a y 1.10.b](#) muestran las típicas curvas de ϵ_r y $\text{tg } \delta$, respectivamente con la temperatura para el CCTO cerámico [22].

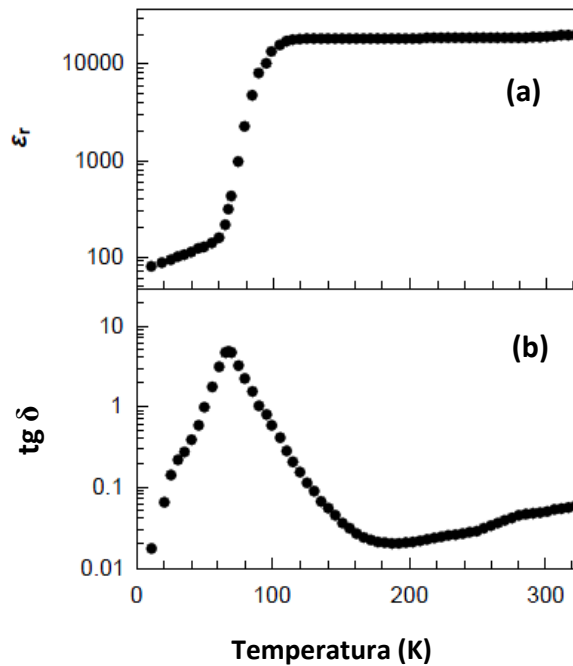


Figura 1.10. (a) Evolución de la constante dieléctrica relativa, ϵ_r , con la temperatura. (b) Evolución de las pérdidas dieléctricas, $\text{tg } \delta$, con la temperatura [22].

En general, los modelos propuestos para explicar este singular comportamiento eléctrico, pueden agruparse en tres categorías en función del origen de sus propiedades: (1) intrínsecos [23,24] (2) extrínsecos [4,25], y (3) combinación de ambos fenómenos. Como elementos intrínsecos se consideran las barreras-capa capacitivas asociadas con uno o más de los siguientes: bordes de grano, dominios, redes de dislocación, barreras Schottky o efectos de polarización interfacial. Entre las propuestas de carácter extrínseco, uno de los modelos más comúnmente aceptados es el de condensador de interior de capa barrera, IBLC. En dicho modelo los bordes de grano actúan como capas barrera internas de carácter aislante, que separan los granos semiconductores formando barreras electrostáticas tipo

Schottky [25,26]. Las propiedades eléctricas de las cerámicas CCTO se pueden explicar bien según el modelo IBLC, pero no ocurre lo mismo con los monocristales y los materiales procesados como lámina delgada debido a la teórica ausencia de bordes de grano, si bien en los trabajos relacionados con materiales así conformados no se abordan estudios microestructurales que confirmen la obtención de monocristales [3,27]. Por otro lado, ciertos aspectos del modelo IBLC son todavía motivo de controversia entre la comunidad científica, como la composición de las barreras aislantes de borde de grano o el mecanismo responsable del carácter semiconductor de los granos.

Desde que se pusieron por primera vez de manifiesto las peculiares características eléctricas del material en el año 2000 [22,28] hasta hoy, el número de publicaciones ha crecido sustancialmente, planteándose aplicaciones potenciales del material. Estas aplicaciones, podrán ser desarrolladas cuando se solventen algunos de los problemas que presenta el material, como la reproducibilidad fuertemente dependiente del procesado o el alto valor de sus pérdidas dieléctricas.

1.5.1 Características estructurales

El CCTO cristaliza en el grupo espacial de simetría cúbico centrosimétrico $Im\bar{3}$ con dos unidades de fórmula por celda unidad. El material presenta estructura tipo perovskita, ABO_3 , cúbica distorsionada con un valor de parámetro de red de $a=7.391 \text{ \AA}$. La distorsión de la estructura se debe a la disposición plano cuadrada de los iones de Cu en posiciones A, que se encuentran coordinados a cuatro oxígenos causando la distorsión de los octaedros de TiO_6 [29]. Así, el átomo de Ti se encuentra desplazado 0.04 \AA en la dirección (001) [30]. La estructura cristalina está caracterizada por una red tridimensional distorsionada de octaedros TiO_6 que comparten las esquinas. Los octaedros TiO_6 distorsionados, designados según la notación de Glazer como $a^+ a^+ a^+$ [31], acomodan los cationes Ca^{2+} y Cu^{2+} en posiciones A de la perovskita compartidas. La distorsión del octaedro TiO_6 es extrema y está caracterizada por un ángulo de enlace O-Ti-O de $\sim 141^\circ$, que origina dos entornos de coordinación diferentes para la ordenación 1:3 de los cationes Ca^{2+} y Cu^{2+} . Los cationes Cu^{2+} , con configuración d^9 y efecto Jahn- Teller, se sitúan en un entorno rígido plano cuadrado, en las caras y centros de los bordes de la celda unidad, mientras que los cationes

Ca^{2+} , de mayor tamaño, presentan coordinación icosaédrica regular, centrada en el cuerpo. A consecuencia de esta disposición de los cationes de la red, la celda unidad es el doble de grande que una celda tipo perovskita simple y está compuesta por dos unidades de fórmula por celda. En la [figura 1.11](#) se muestra una representación de la estructura del CCTO en la que los cationes Ca^{2+} se representan en blanco, los cationes Cu^{2+} en azul, los cationes Ti^{4+} en verde y los aniones O^{2-} en rojo.

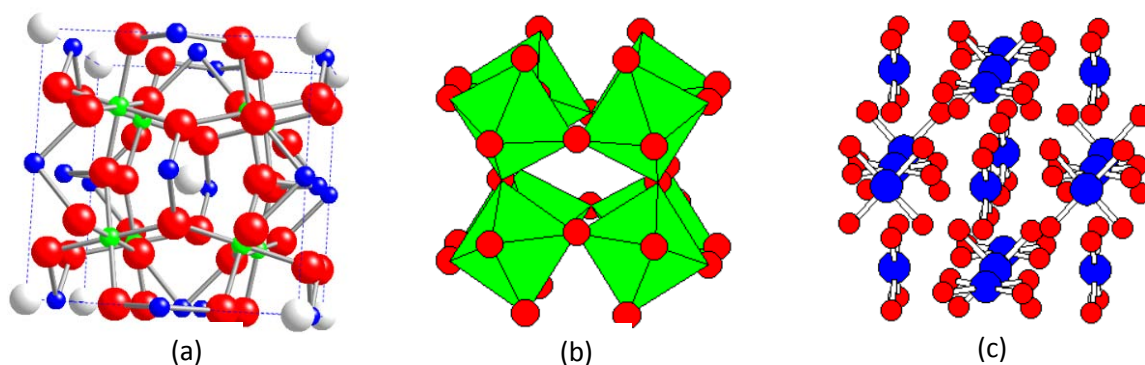


Figura 1.11. Estructura del CCTO. Los cationes Ca^{2+} se representan en blanco, los cationes Cu^{2+} en azul, los cationes Ti^{4+} en verde y los aniones O^{2-} en rojo. (a) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (b) subred TiO_6 octaédrica y (c) subred CuO_4 plano cuadrada.

Otra consecuencia derivada de la distorsión del octaedro, es la limitación del rango de cationes divalentes que pueden ocupar las posiciones del Ca^{2+} en la perovskita CCTO. Sólo se ha descrito el catión Cd^{2+} como posible elemento sustituyente capaz de formar una fase pura [32,33]. Sin embargo, las posiciones de Ca^{2+} pueden acomodar un amplio rango de cationes trivalentes y tetravalentes, con sus respectivas vacantes para alcanzar el balance de carga [14,34]. Todos los materiales $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ cristalizan en el grupo espacial de simetría cúbico centrosimétrico $Im\bar{3}$ conservando la simetría cúbica, lo que supone una anomalía ya que normalmente los materiales tipo perovskita que presentan distorsión, experimentan una disminución de la simetría [12].

La estructura cristalográfica de largo alcance del CCTO permanece cúbica y centrada en un amplio rango de temperaturas y presiones. No se han encontrado evidencias de transición de fase, mediante Espectroscopía Raman o Difracción de Neutrones hasta

temperaturas de 20 y 35 K, respectivamente [35,36]. Además, estudios de alta presión empleando Espectroscopía Raman y Difracción de Rayos X en polvo, DRX, muestran que la estructura cúbica $Im\bar{3}$ permanece estable hasta presiones de 5.3 y 46 GPa, respectivamente [37]. Sin embargo, distintos autores han descrito distorsiones locales. Homes y col. [3] observaron un comportamiento análogo en la vibración de baja frecuencia mediante medidas de conductividad óptica. Bozin y col. [38] afirman la existencia de distorsiones locales en base a sus análisis atómicos de datos de DRX y Difracción de Neutrones en polvo a distintas temperaturas, en los que observaron una dependencia inusual de los parámetros de desplazamiento térmico del Ca^{2+} y Cu^{2+} con la temperatura. Liu y col. [30], estudiaron mediante Microscopía Electrónica de Transmisión, MET, los patrones de difracción de ciertos ejes zonales, llegando a la conclusión de que los cationes Ti^{4+} se encuentran desplazados 0.04 Å dentro del octaedro TiO_6 , en la dirección $\langle 001 \rangle$ dentro de cada columna, sin que la distorsión se conecte de una columna a otra. Este desplazamiento provoca una polarización local de $\sim 0.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Por tanto, existen evidencias de distorsión local dentro de la estructura del CCTO, aunque no se ha llegado a un acuerdo acerca de su origen y en cualquier caso, no explican el alto valor de ϵ_{eff} del material.

1.5.2 Métodos de conformado de CCTO

Los métodos de conformado más relevantes presentes en la bibliografía sobre el CCTO, son aquellos que dan lugar a monocristales, láminas delgadas y materiales policristalinos o cerámicos. Las hipótesis formuladas para explicar las peculiares propiedades eléctricas del CCTO difieren entre los distintos métodos de procesado. En este apartado comentaremos algunas propuestas sobre el origen de las propiedades eléctricas en monocristales y láminas delgadas; al estudio de CCTO policristalino, por su especial relevancia, se dedicará el apartado siguiente.

Las propiedades eléctricas de un monocristal de CCTO fueron investigadas por primera vez por Homes y col. en el año 2001 [3], en el rango de frecuencias radio e infrarrojo lejano. Los resultados en el intervalo de frecuencia radio mostraron $\epsilon_{\text{eff}} \sim 80000$ a temperatura ambiente. En la bibliografía se han propuesto diversos modelos para explicar el origen de la ϵ_{eff} en un monocristal de CCTO [39], sugiriéndose las barreras internas

aislantes como el origen de la alta constante dieléctrica ya que un monocristal de CCTO no debería presentar defectos, ni bordes de grano. Las medidas de impedancia compleja a temperatura ambiente de Li y col. [27] revelaron una respuesta dieléctrica heterogénea similar a la descrita para CCTO cerámico, describiendo la presencia de dos zonas eléctricamente activas correspondientes a una barrera resistiva interna y a la respuesta conductora en volumen, con valores resistividad de $\sim 23 \text{ K}\Omega/\text{cm}$ y $\sim 20 \text{ }\Omega/\text{cm}$, respectivamente. La existencia de defectos tipo bordes gemelos, del término anglosajón *twin boundaries*, observada mediante estudios de DRX, dio lugar a la hipótesis sobre defectos cristalinos [33] entre los que se pueden incluir otros tipos de defectos planares. Por otro lado, no se han encontrado evidencias de bordes gemelos mediante MET [40], aunque sí se han observado dislocaciones y regiones de desorden catiónico, como han confirmado otros autores para los cationes Ca^{2+} y Cu^{2+} [41].

Las láminas delgadas de CCTO crecidas epitaxialmente también presentan valores de ϵ_{eff} altos, en el rango de 700-10000. Las láminas han sido depositadas sobre distintos sustratos como LaAlO_3 [42], $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ [43], $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ [44,45] y Si/SiO_2 [46], empleando distintas técnicas como deposición pulsada laser [44], deposición de una solución química [47] y deposición química de vapores metalorgánicos [47].

Al igual que en el caso de los monocristales, las propiedades eléctricas de las láminas de CCTO no pueden explicarse según el modelo IBLC ya que se espera que no existan granos ni bordes de grano en la microestructura. Además, en el caso de las láminas delgadas tampoco se han encontrado evidencias de dislocaciones, por lo que el origen de la alta ϵ_{eff} se asocia a fenómenos del tipo electrodo-muestra. La caracterización I-V y C-V realizada por Deng y col. [45] en láminas delgadas depositadas sobre sustratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{Ti/SiO}_2/\text{Si}$, indica la existencia de barreras Schottky en la interfase entre el electrodo y la lámina, observándose un comportamiento fuertemente no lineal a lo largo de la superficie de contacto entre la lámina y el electrodo de Pt. El tratamiento de la lámina con HCl evidenció la existencia de una capa aislante sobre la lámina que además, mejora las propiedades eléctricas, concluyéndose que la alta ϵ_{eff} se debe a la formación de una unión metal-aislante-semiconductor entre la lámina y el electrodo. Li y col. [48] estudiaron las propiedades eléctricas del CCTO en función del espesor de las láminas llegando a la conclusión de que en láminas con espesores menores a 100 nm, las propiedades eléctricas y la medida de la curva I-V están afectadas por el espesor de la capa aislante formada en la

superficie de la lámina y por la microestructura de la lámina, estando asociado el mecanismo principal de conducción a una barrera de tipo Schottky entre la lámina y el electrodo. Sin embargo, cuando el espesor de la lámina aumenta, la contribución de la capa superficial aislante disminuye y el mecanismo de conducción está dominado por saltos de cargas atrapadas en centros localizados. Tselev y col. [42], demostraron que la conductividad de las láminas de CCTO está fuertemente influenciada por el tratamiento térmico (en sus distintas variables de temperatura, tiempo y atmósfera) aportando evidencias de que el mecanismo de conducción en las láminas de CCTO está relacionado con la presencia de vacantes de oxígeno.

Los datos encontrados en la bibliografía demuestran que tanto la estructura cristalina como la morfología superficial de las láminas y, consecuentemente las propiedades eléctricas de las mismas, dependen fuertemente de las condiciones de deposición, tales como la presión parcial de oxígeno, la temperatura o el espesor de la lámina. La reproducibilidad de las condiciones de fabricación y la formulación de un modelo que explique la alta ϵ_{eff} de las láminas de CCTO son, en consecuencia, requisitos complejos difíciles de establecer.

1.6 Cerámicas tipo CCTO

1.6.1 Procesamiento y microestructura

Las propiedades eléctricas del CCTO cerámico dependen fuertemente de variables como el tamaño de grano [4] o la densidad de las pastillas [49], que a su vez se modifican al variar ciertas condiciones del procesado tales como la presión parcial de oxígeno [50] o la temperatura de sinterización [51]. El estudio del efecto de estas variables sobre las propiedades del material es difícil debido a que están relacionadas entre sí y son competitivas.

Distintos autores [4] han observado que el aumento de tamaño de grano provoca un aumento de la ϵ_{eff} , de acuerdo con el modelo IBLC, en el que el valor de ϵ_{eff} , depende de los valores de tamaño de grano, espesor de borde de grano y de la ϵ_r , del material. Se han

observado aumentos en el valor de ϵ_{eff} de 9000 a 280000, al crecer el tamaño de grano de $\sim 5 \text{ a } 100 \text{ }\mu\text{m}$, para muestras que fueron sinterizadas durante 3 y 24 horas (h), respectivamente.

Para explicar el crecimiento exagerado de los granos de las cerámicas CCTO se ha propuesto un mecanismo de sinterización asistida por fase líquida [52] en el que el CuO localizado en los bordes de grano y puntos triples actúa como ayudante de la sinterización. Estudios sobre la estequiometría del CuO revelaron que sólo las composiciones estequiométricas y ricas en CuO presentan crecimiento de grano exagerado confirmando el mecanismo de sinterización asistida por fase líquida. Además, estos estudios pusieron de manifiesto que las propiedades eléctricas del CCTO varían drásticamente al hacerlo la estequiometría de CuO [53].

La existencia de dominios y dominios de grano en la microestructura del CCTO cerámico se ha evidenciado por análisis de impedancia, observando que su presencia disminuye a temperaturas altas y tiempos largos de sinterización. Así, se ha propuesto un modelo basado en la competencia entre el tamaño de grano y la calidad de la microestructura (porosidad, densidad de defectos...) para explicar la existencia de bordes de dominio en cerámicas CCTO [54].

Las propiedades de los bordes de grano también son fuertemente dependientes de las condiciones de procesado y así, la R_{bg} cambia significativamente al sinterizar el material en atmósfera de O_2 o de N_2 [50].

El método de obtención de CCTO cerámico más común en la literatura es la reacción en estado sólido, si bien existen discrepancias acerca de la temperatura y duración de los tratamientos térmicos, dando lugar a distintas microestructuras y propiedades eléctricas. Se han estudiado métodos de síntesis de baja temperatura para la obtención de los polvos CCTO, empleando citratos como precursores [55] o pirolisis de soluciones orgánicas [56], sin embargo, a pesar de realizar la síntesis del material a baja temperatura $\leq 700 \text{ }^\circ\text{C}$, la obtención de cerámicas densas pasa inevitablemente por un tratamiento de sinterización a temperaturas $\geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ para conseguir propiedades eléctricas similares a las conseguidas por reacción en estado sólido.

1.6.2 Propiedades eléctricas

A pesar de que la estructura del CCTO se conoce desde 1979 [29], sus propiedades eléctricas se pusieron de manifiesto por primera vez en el año 2000 por Subramanian y col. [22,28] en composiciones de tipo $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ obteniéndose valores del orden de 1×10^4 . Considerando que no se había detectado una transición estructural en un amplio rango de temperaturas, se sugirió que el alto valor de la constante dieléctrica podría deberse a capas barrera capacitivas en dominios de tipo bordes gemelos, en consonancia con la observación de estos dominios a pequeña escala en los cristales de CCTO. Las medidas de espectroscopía de impedancia de Sinclair y col. [25] mostraron que las cerámicas CCTO son eléctricamente heterogéneas con dos regiones eléctricas distintas, granos semiconductores y bordes de grano aislantes. Dichos autores propusieron que las propiedades eléctricas de las cerámicas CCTO se podían explicar según un modelo IBLC. Las representaciones de Arrhenius de la conductividad mostraron que tanto el interior como el borde de grano son regiones activadas térmicamente con energías de activación, E_a , ~ 0.08 y 0.60 eV, respectivamente. Cada región eléctricamente activa se puede describir como una resistencia, R y un condensador, C , conectados en paralelo. De este modo, el comportamiento eléctrico de la cerámica se puede describir como dos elementos RC paralelos conectados en serie, representando cada elemento RC el grano y el borde de grano respectivamente, como se muestra en la [figura 1.12](#).

Este hecho fue corroborado por Chung y col. [57] a través de medidas I-V por microcontactos, microscopía de fuerza Kelvin y medidas de resistividad entre granos y en granos individuales. Determinaron que los granos son conductores de tipo n y que existe una barrera de potencial en los bordes de grano que pone de manifiesto su carácter aislante. Las medidas I-V a través de un borde de grano mostraron un carácter fuertemente no lineal, asemejándose la respuesta eléctrica a la de un material varistor. Desde la fecha de publicación de estos estudios han aparecido numerosos trabajos proponiendo modelos de distinta naturaleza para explicar el comportamiento eléctrico del CCTO, la gran mayoría de ellos sobre CCTO cerámico.

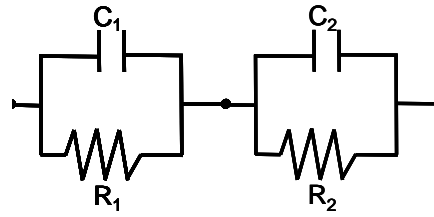


Figura 1.12. Circuito equivalente para las cerámicas CCTO.

El estudio de las propiedades dieléctricas indica que existen dos procesos de relajación en el CCTO, a 123-300 K y 350-550 K, desplazándose ambos procesos de relajación a temperaturas mayores al aumentar la frecuencia de medida. Ni y col. [58] asociaron la primera relajación a un reordenamiento polar de electrones en los átomos con valencia mixta $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ y $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$, mientras la relajación de alta temperatura se asocia a mecanismos de barrera de capa. A temperatura ambiente se evidencian dos relajaciones al realizar la medida en un amplio rango de frecuencias. Así, la relajación a baja frecuencia se asocia a efectos de electrodo y la de alta frecuencia a fenómenos de tipo IBLC [59].

Para explicar el origen de la semiconductividad en el interior de los granos de CCTO, es necesario conocer los tipos de portadores que presenta. Algunos autores [57,60] han descrito el CCTO como un semiconductor tipo n, con electrones como portadores de carga, en base a un coeficiente negativo de Seebeck. Sin embargo, medidas de efecto Hall sobre cerámicas y láminas delgadas de CCTO depositadas sobre LaAlO_3 , indicaron conductividad tipo p [45]. A pesar de la controversia, la mayoría de los modelos propuestos para explicar la semiconductividad del material aceptan que la respuesta semiconductor es de tipo n. Existen dos modelos principales para demostrar el origen de los portadores de carga, que se basan en no-estequiometría de oxígeno [26] y no-estequiometría catiónica, respectivamente [34].

El modelo de no-estequiometría de oxígeno, propone que una pequeña cantidad de O_2 se pierde durante el tratamiento térmico a alta temperatura. Las vacantes de oxígeno se compensan por la inyección de electrones en la banda $3d$ del Ti, según la reacción:



dando lugar a la fórmula $\text{CaCu}_3(\text{Ti}^{4+}_{4-x}\text{Ti}^{3+}_x)\text{O}_{12-x/2}$. Este modelo se evidenció en CCTO conformado como lámina delgada, sinterizado durante distintos tiempos en atmósferas de

O₂, donde se observó que al aumentar el tiempo de sinterización, disminuía la conductividad [43].

El modelo de no-estequiometría también se basa en la inyección de electrones que entran en la banda *3d* del titanio, produciéndose el balance de carga según una reacción redox interna en la que a altas temperaturas el Cu²⁺ se reduce a Cu⁺ ocupando pequeñas cantidades de Ti⁴⁺, posiciones A de la perovskita, dando lugar a la fórmula general Ca(Cu²⁺_{1-3x} Cu⁺_{2x} Ti⁴⁺_x)₃ Ti₄ O₁₂. Cuando el sistema se enfría, tiene lugar la reoxidación de los cationes Cu⁺ a Cu²⁺, reduciéndose los cationes Ti⁴⁺ a Ti³⁺, según la fórmula: Ca(Cu²⁺_{1-x} Ti⁴⁺_x)₃ (Ti⁴⁺_{4-6x} Ti³⁺_{6x}) O₁₂ [34].

En la bibliografía existen evidencias confirmando y negando los dos tipos de modelos, así como medidas de XPS contradictorias acerca de los distintos estados de oxidación presentes en el material [61,62].

Los posibles mecanismos que explican la respuesta dieléctrica del CCTO se agrupan en dos clases: (1) fenómenos *intrínsecos*, es decir, aquellos que acontecen en un cristal de CCTO con un único dominio, perfectamente estequiométrico y sin defectos y (2) fenómenos *extrínsecos*, asociados con bordes de dominio, defectos y otras imperfecciones cristalinas.

Los mecanismos intrínsecos se deben a mecanismos de polarización asociados con la estructura cristalina y el ordenamiento electrónico de carga y en un primer momento se apuntó a una correlación entre dichos mecanismos y las propiedades eléctricas del material. Se propusieron así, modelos basados en la existencia de nanodominios polares de tipo relaxor o dominios internos [3].

En la actualidad, la mayoría de los autores defienden un modelo de tipo extrínseco basado en condensadores de capa barrera de distinta naturaleza como bordes de grano, electrodos, capas superficiales, dominios de grano o combinaciones de los mismos. Estas afirmaciones se sustentan fundamentalmente sobre medidas de espectroscopía de impedancia y curva I-V, que revelan la existencia de diferentes regiones electroactivas cuya naturaleza puede modificarse en función del procesamiento, dando lugar a diferentes características dieléctricas.

Algunos autores como Prakash y col. [23] señalan que el CCTO presenta naturaleza de tipo ferroeléctrica exhibiendo ciclos de histéresis similares a los de un material ferroeléctrico. Dicho comportamiento se asocia a la presencia de distintos estados de oxidación en el titanio, que provocan la distorsión de la red debido al diferente radio iónico y que intercambian electrones bajo la aplicación de un campo eléctrico a través del enlace $\text{Ti}^{3+}\text{-O-Ti}^{4+}$. Sin embargo, la presencia de ciclos de histéresis no es una prueba concluyente para afirmar la naturaleza ferroeléctrica o relaxora del material.

1.6.3 Efecto del dopado en las propiedades eléctricas

La microestructura y las propiedades dieléctricas del CCTO son muy sensibles al dopado que modifica la cinética de sinterización y el crecimiento de grano. Existen dos tipos de dopantes, aceptores y donadores. Un dopante aceptor se define como un elemento dopante que tiene cargas iónicas menores que las de los iones que sustituye. En una perovskita el dopante aceptor suele sustituir posiciones B de la estructura. Algunos ejemplos de dopantes aceptores son: Mn^{2+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} . Iones aceptores del tipo Mn^{3+} , en posiciones de Ti^{4+} origina vacantes de oxígeno sin liberar electrones. Moulson y Herbert [17] describieron que la reactividad del interior de grano requiere la difusión de iones oxígeno a través de la red cristalina, que es un proceso mucho más lento que el de difusión en borde de grano, especialmente cuando la concentración de vacantes es mínima. Los iones oxígeno son, normalmente, menos móviles que los cationes por lo que un dopante que favorezca la creación de vacantes de oxígeno puede incentivar la densificación del material. Según los estudios de Kwan y col. [63] los iones aceptores desplazan el mínimo de la banda de conducción a menores presiones de oxígeno, de forma que la concentración de electrones en la banda de conducción disminuye y los huecos pasan a ser los portadores mayoritarios a presiones de oxígeno. Las vacantes de oxígeno y la carga espacial (electrones) se originan en los bordes de grano aumentando la conductividad.

Los dopantes donadores se definen como elementos con una carga iónica mayor que los cationes a los que sustituyen, creando vacantes catiónicas [17]. Los elementos con carga +3, como La^{3+} , Ni^{3+} o Nd^{3+} , se emplean como donadores en posiciones A de la

estructura perovskita, mientras que los elementos con cargas iónicas +5 o +6, como Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} o W^{6+} , sustituyen posiciones B.

En la perovskita CCTO existen tres posiciones susceptibles de ser dopadas: posiciones de Ca, de Cu y de Ti, siendo las posiciones B de Ti^{4+} , las más extensamente dopadas. Capsoni y col. [64] realizaron un extenso estudio acerca del efecto de los dopantes en las propiedades del CCTO, empleando como dopantes V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} y Ni^{3+} en dos porcentajes distintos $x=0.08$ y $x=0.20$ para cada dopante. Comparando las medidas eléctricas del CCTO dopado y sin dopar, observaron que la R_{bg} sufría cambios equivalentes a los observados en CCTO preparado por distintos métodos de procesamiento, mientras que R_b aumentó considerablemente al emplear como dopantes V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} y Fe^{3+} . El efecto del Fe^{3+} ha sido estudiado por otros autores. Fang y col. [65] describieron que el dopado de CCTO con Fe^{3+} disminuye el valor de la constante dieléctrica real así como sus pérdidas. Mu y col. [66] estudiaron el efecto del Fe^{3+} en porcentajes $x=0.01-0.2$, observando que tanto la R_{bg} como R_b aumentan significativamente con el contenido de Fe.

Chung y col. [67] estudiaron el efecto del dopado con Nb^{5+} y Ta^{5+} en las propiedades eléctricas del CCTO cerámico, describiendo que porcentajes de dopado de $x=0.08$, reducen significativamente la R_{bg} , mientras que la R_b presenta valores similares al CCTO sin dopar. Sulaiman y col. [68] observaron un aumento en la constante dieléctrica al dopar con Nb^{5+} mientras que Grubbs y col. [65] describieron el efecto opuesto. Por tanto, existe controversia acerca del efecto que crean los dopantes en las propiedades eléctricas del CCTO cerámico.

1.6.4 Propiedades magnéticas

El CCTO presenta una transición antiferromagnética (AFM) a 25 K [14]. Esta transición se explica en términos de una celda unidad doble en la que cada par de vecinos cercanos $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ tiene espín antiparalelo [69], produciéndose la interacción de supercanje a través del ión Ti^{4+} , que no presenta magnetismo, en vez de a través del habitual camino de oxígeno [70]. Los iones Cu^{2+} , presentan el estado de menor energía, t_{2g} , triplemente degenerado, dando lugar a un fuerte acoplamiento entre las subestructuras cristalina y magnética [25]. Este acoplamiento se observa en la anomalía dieléctrica de baja

temperatura, asociada con el comienzo del ordenamiento AFM, por debajo de de 25 K [71]. La temperatura de Neel, T_N , no cambia cuando un monocristal de CCTO se trata térmicamente en atmósfera de Ar, sugiriendo dos posibilidades [72]: (1) existe deficiencia de iones Cu^{2+} , $S=1/2$ y (2) la presencia de vacantes de oxígeno transforma algunos de los iones Cu^{2+} en iones Cu^+ paramagnéticos y algunos de los iones Ti^{4+} en Ti^{3+} magnéticos con $S=1/2$. La baja temperatura de Curie de la cola puede atribuirse a Ti^{3+} , apoyando la segunda hipótesis. Pires y col. [72] asignaron una contribución a los centros Ti^{3+} que aparecen debidos a la presencia de vacantes de oxígeno asociados a la constante dieléctrica del CCTO, sin que la estequiometría del oxígeno afecte a la interacción de canje magnético.

La transición AFM tiene lugar a una temperatura menor que la región dieléctrica de interés, haciendo que el acomplamiento entre propiedades eléctricas y magnéticas sea difícil. Sin embargo, la presencia de Ti^{3+} , que modificaría la respuesta magnética y su correlación con la alta constante dieléctrica, es de gran interés. Mediante aproximaciones de densidad local de espín, se predijo una transición antiferromagnética-ferromagnética, AFM-FM, inducida por un campo eléctrico a baja temperatura. Además, una transición AFM-FM inducida por luz, es posible en presencia de un campo magnético ya que el CCTO presenta un estado semiconductor y ferromagnético metaestable, de acuerdo con los momentos de espín-fijos y espín-polarizados [73].

1.6.5 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del CCTO cerámico no se han estudiado extensivamente hasta el momento. Ramirez y col. [74] estudiaron el módulo elástico y la dureza de cerámicas CCTO, CaTiO_3 y mezclas CCTO/ CaTiO_3 mediante nano-indentación, encontrando que el CCTO presentaba las propiedades mecánicas más altas con valores de 256 GPa y 10.6 GPa para el módulo elástico y la dureza, respectivamente. Estos datos indican que la cerámica presenta buena rigidez y dureza comparado con otras electrocerámicas tradicionales como ZnO y SnO_2 , con valores de 114 y 280 GPa, respectivamente [75].

1.7 Aplicaciones potenciales del CCTO

La aplicación más inmediata de los materiales tipo CCTO es en el campo de los dispositivos microelectrónicos, y más concretamente en la fabricación de condensadores y varistores. La posibilidad de modificar la resistencia del borde de grano al modificar las condiciones atmosféricas, hace que también sea un buen candidato como sensor de gases y humedad. Así, se han procesado láminas delgadas por deposición pulsada láser, con una alta y reversible sensibilidad al H_2 gas [76]. Entre la gran variedad de sensores de humedad que existen, los de tipo capacitivo o dieléctrico [77] y resistivo [78] han sido ampliamente estudiados. Los materiales cerámicos presentan la ventaja sobre los electrolitos [79] y polímeros orgánicos [80] de su alta estabilidad térmica, química y mecánica. Como sensores de humedad de tipo resistivo se encuentran materiales cerámicos como TiO_2 , ZnO y las ferritas [81,82]; mientras que las cerámicas Al_2O_3 y $(Ba,Sr)TiO_3$ [83] presentan características importantes como sensores de humedad capacitivos. Dentro de esta última categoría de sensores de humedad, el CCTO cerámico se plantea como buen candidato, basándose en la idea de que las moléculas de agua polares interaccionen con el condensador de capa barrera formado entre los granos y bordes de grano induciendo así cambios dramáticos en la constante dieléctrica. Li y col. [84] han estudiado la respuesta frente a la humedad de la constante dieléctrica del CCTO puro y dopado con Mg^{2+} , encontrando que la permitividad al 97% de humedad relativa es 30 veces mayor que al 11% de humedad relativa.

Bibliografía

-
- [1] S. Lee y B. Chiou, “*Improving Dielectric Loss and Thermal Stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Thin Films by Adding BST Layer*”, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **11**, 4, H92-H95 (2008).
 - [2] J. de Frutos y J. F. Fernández, “*Introducción a la Electrocerámica*”, 5, 1-10, Programa CYTED. Red VIII-F (Materiales Electrocerámicos) y Proyecto PI-VIII-13 (PROALERTA) (2003).
 - [3] C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto y A. P. Ramirez, “*Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide*”, *Science*, **293**, 5530, 673-676 (2001).
 - [4] T. B. Adams, D. C. Sinclair y A. R. West, “*Giant Barrier Layer Capacitance Effect in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, *Adv. Mater.*, **14**, 1321-1323 (2002).
 - [5] L. Fang, M. Shen, J. Yang y Z. Li, “*The effect of SiO_2 barrier layer on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films*”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, 4236-4240 (2005).
 - [6] <http://mineral.galleries.com/minerals/oxides/perovski/perovski.htm>
 - [7] R. H. Mitchell, “*Perovskite: modern and ancient*”, Almaz Press, Thunder Bay, Canada (2002).
 - [8] F. S. Galasso, “*Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds*”, Pergamon Press, New York (1969).
 - [9] V. M. Goldschmidt, “*Geochemische verteilungsgesetze der elemente*”, *Norske Vidensk. Akad.*, **2 y 8** (1926).
 - [10] M. Itoh, “*Effect of ordering on the properties in perovskite-related bulk crystal*”, *Proc. First Symposium on Atomic-Scale Surface and Interface Dynamics*, (1997).
 - [11] H. D. Megaw, “*Crystal structures: a working approach*”, Ed. Saunders, 216-290, Philadelphia (1973).
 - [12] P. M. Woodward, “*Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations*”, *Acta Cryst.*, **B53**, 32-43 (1997).
 - [13] A. M. Glazer, “*Classification of tilted octahedra in perovskites*”, *Acta Cryst.*, **B28**, 3384-3392 (1979).
 - [14] A. Collomb, D. Samaras, B. Bochu y J. C. Joubert, “*Magnetic properties and structure of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with perovskite structure*”, *Phys. Stat. Solidi A*, **41**, 459-463 (1977).
 - [15] S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda y H. Ouchi, “ *$\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics with low dielectric loss at microwave frequencies*”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 421-423 (1983).

- [16] W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, “*Introduction to ceramics*”, John Wiley & Sons, New York (1976).
- [17] A. J. Moulson y J. M. Herbert, “*Electroceramics: materials, properties and applications*”, Chapman & Hall, London (1997).
- [18] L. J. Brillson, “*Interface bonding, chemical reactions and defect formation at metal-semiconductor interfaces*”, J. Vac. Sci. Technol. A, **25**, 943-949 (2007).
- [19] S. M. Sze y K. K. Ng, “*Physics of semiconductor devices*”, 3ed. John Wiley & Sons (2006).
- [20] M. S. Oh, D. K. Hwang, J. H. Lim, Y. S. Choi y S. J. Park, “*Improvement of Pt Schottky contacts to n-type ZnO by KrF excimer laser irradiation*”, Appl. Phys. Lett., **91**, 042109 (2007).
- [21] L. Pintille y M. Alexe, “*Ferroelectric-like hysteresis loop in nonferroelectric systems*”, Appl. Phys. Lett., **87**, 112903 (2005).
- [22] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt y S. M. Shapiro, “*Giant dielectric constant response in a copper-titanate*”, Solid State Comm., **115**, 217-220 (2000).
- [23] B. S. Prakash y K. B. R. Varma, “*Ferroelectriclike and pyroelectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*”, Appl. Phys. Lett., **90**, 082903 (2007).
- [24] T. T. Fang y C. P. Liu, “*Evidence of the Internal Domain for Inducing the Anomously High Dielectric Constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, Chem. Mater., **17**, 5167-5171 (2005).
- [25] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison y A. R. West, “ *$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor*”, Appl. Phys. Lett., **80**, 2153-2155 (2002).
- [26] S. Y. Chung, I. D. Kim y S. J. L. Kang, “*Strong Nonlinear current-voltage behaviour in perovskites: high dielectric constant and valence degeneracy*”, Solid State Sci., **4**, 347-351 (2002).
- [27] J. Li, A. W. Sleight y M. A. Subramanian, “*Evidence for internal resistive barriers in a crystal of the giant dielectric constant material: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, Solid State Comm., **135**, 260-262 (2005).
- [28] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner y A. W. Sleight, “*High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ y $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases*”, J. Solid State Chem., **151**, 323-325 (2000).

- [29] B. Bochu, M. N. Deschizeaux, J. C. Joubert, A. Collomb, J. Chenavas y M. Marezio, “*Synthèse et caractérisation d’une série de titanates pérovskites isotypes de $[CaCu_3](Mn_4)O_{12}$* ”, J. Solid State Chem., **29**, 291-298 (1979).
- [30] Y. Liu, R. L. Withers y X. Y. Wei, “*Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in $CaCu_3Ti_4O_{12}$* ”, Phys. Rev. B, **72**, 134104 (2005).
- [31] A. M. Glazer, “*Simply ways of determining perovskite structures*”, Acta Cryst., **A31**, 756-762 (1975).
- [32] M. A. Subramanian y A.W. Sleight, “ *$ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ru_4O_{12}$ perovskites: high dielectric constant and valence degeneracy*”, Solid State Sci., **4**, 347-351 (2002).
- [33] J. Li, M. A. Subramanian, H. D. Rosenfeld, C. Y. Jones, B. H. Toby y A. W. Sleight, “*Clues to the giant dielectric constant of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ in the defect structure of $SrCu_3Ti_4O_{12}$* ”, Chem. Mater., **16**, 5223-5225 (2004).
- [34] I. Bryntse y P. E. Werner, “*Synthesis and structure of a perovskite related oxide, $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$* ” Mat. Res. Bull., **25**, 477-783 (1990).
- [35] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. Reisner y A. W. Sleight, “*High dielectric constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ phases*”, J. Solid State., **16**, 5223-5225 (2004).
- [36] N. Kolev, R. P. Bontchev, A. J. Jacobson, V. N. Popov, V. G. Hadjiev, A. P. Litvinchuk y M. N. Iliev, “*Raman spectroscopy of $CaCu_3Ti_4O_{12}$* ”, Phys. Rev B, **66**, 132102 (2002).
- [37] D. Valim, A. G. Souza Filho, P. T. C. Freire, S. B. Fagan, A. P. Ayala, J. Mendes Filho, A. F. L. Almeida, P. B. Fechine, A. S. B. Sombra, J. Staun Olsen y L. Gerward, “*Raman scattering and X-Ray Diffraction studies of polycrystalline $CaCu_3Ti_4O_{12}$ under high pressure*”, Phys. Rev. B, **70**, 132103 (2004).
- [38] E. S. Bozin, V. Petkov, P. W. Barnes, P. M. Woodward, T. Vogt, S. D. Mahanti y S. J. L. Billinge, “*Temperature dependent total scattering structural study of $CaCu_3Ti_4O_{12}$* ”, J. Phys.: Condens. Matter, **16**, S5091-S5102 (2004).
- [39] M. H. Cohen, J. B. Neaton, L. He y D. Vanderbilt, “*Extrinsic models for the dielectric response of $CaCu_3Ti_4O_{12}$* ”, J. Appl. Phys., **94**, 3299-3306 (2003).
- [40] L. Wu, Y. Zhu, S. Park, S. Shapiro, G. Shirane y J. Taftø, “*Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite $CaCu_3Ti_4O_{12}$* ”, Phys. Rev. B, **71**, 014118 (2005).

- [41] Y. Zhu, J. C. Zheng, L. Wu, A. I. Frenkel, J. Hanson, P. Northrup y W. Ku, “Nanoscale disorder in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: a new route to enhanced dielectric response”, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 037602 (2007).
- [42] A. Teselev, C. M. Brooks, S. M. Anlage, H. Zheng, L. Salamanca-Riba, R. Ramesh y M. A. Subramanian, “Evidence for power law frequency dependence of intrinsic dielectric response in the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, *Phys. Rev. B*, **70**, 144101 (2004).
- [43] W. Si, E. M. Cruz, P. D. Johnson, P. W. Barnes, P. Woodward y A. P. Ramirez, “Epitaxial thin films of the giant-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ grown by pulsed laser deposition”, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2056-2058 (2002).
- [44] L. Fang y M. Shen, “Deposition and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films on $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ substrates using pulsed-laser deposition”, *Thin Solid Films*, **440**, 60-65 (2003).
- [45] G. Deng, T. Yamada y P. Muralt, “Evidence for the existence of metal-insulator-semiconductor junction at the electrode interfaces of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film capacitors”, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 202903 (2007).
- [46] R. L. Nigro, R. G. Toro, G. Malandrino, I. L. Fragalà, P. Fiorenza y V. Raineri, “Chemical stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films grown by MOCVD on different substrates”, *Surf. Coatings Tech.*, **201**, 9243-9247 (2007).
- [47] W. Lu, L. Feng, G. Cao y Z. Jiao, “Preparation of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films by chemical solution deposition”, *J. Mater. Sci.*, **39**, 3523-3524 (2004).
- [48] Y.W. Li, Y. D. Shen, Z. G. Hu, F. Y. Yue y J. H. Chu, “Effect of thickness on the dielectric property and nonlinear current-voltage behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films”, *Phys. Lett. A*, **373**, 2389-2392 (2009).
- [49] W. Li y R. Schwartz, “Maxwell-Wagner relaxations and their contributions to the high permittivity of calcium copper titanate ceramics”, *Phys. Rev. B*, **75**, 012104 (2007).
- [50] T. B. Adams, D. C. Sinclair y A. R. West, “Decomposition reactions in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2833-2838 (2006).
- [51] J. Li, K. Cho, N. Wu y A. Ignatiev, “Correlation between dielectric properties and sintering temperatures of polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, *IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation*, **11**, 534-541 (2004).
- [52] T. T. Fang y H. K. Shiao, “Mechanism for developing the boundary barrier layers of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 2072-2079 (2004).

- [53] S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng y C. L. Wang, “*Effect of Cu-stoichiometry on the dielectric and electric properties in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*”, Solid State Comm., **142**, 281-286 (2007).
- [54] W. Li y R. W. Schwartz “*Ac conductivity relaxation processes in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: grain boundary and domain boundary effects*”, Appl. Phys. Lett., **89**, 242906 (2006).
- [55] P. Jha, P. Arora y A. K. Ganguli, “*Polymeric citrate precursor route to the synthesis of the high dielectric constant oxide, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, Mater. Lett., **18**, 3878-3882 (2006).
- [56] J. Liu, Y. Sui, C. Duan, W. N. Mei, R. W. Smith y J. R. Hardy, “ *$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Low-temperature synthesis by pyrolysis of an organic solution*”, Chem. Mater., **18**, 3878-3882 (2006).
- [57] S. Y. Chung, I. D. Kim y S. J. L. Kang, “*Strong Nonlinear Current-Voltage Behavior in Perovskite-Derivative Calcium Copper Titanate*”, Nature Mater., **3**, 774 (2004).
- [58] L. Ni y X. M. Chen, “*Dielectric relaxations and formation mechanism of giant dielectric constant step in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*” Appl. Phys. Lett., **91**, 122905 (2007).
- [59] Y. Q. Tan, J. L. Zhang, W. T. Hao, G. Chen, W. B. Su y C. L. Wang, “*Giant dielectric-permittivity property and relevant mechanism of $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*” Mater. Chem. Phys., **124**, 1100-1104 (2010).
- [60] G. Chiodelli, V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, C. B. Azzoni, M. C. Mozzati y P. Lupotto, “*Electric and dielectric properties of pure and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ perovskite materials*”, Solid State Comm., **132**, 241-246 (2004).
- [61] L. Zhang y Z. J. Tang, “*Polaron relaxation and a variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, Phys. Rev. B, **70**, 174306 (2004).
- [62] T. T. Fang, L. T. Mei y H. F. Ho, “*Effects of Cu stoichiometry on the microstructures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses and stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, Acta Materialia, **54**, 2867-2875 (2006).
- [63] K. Kwan, “*Dielectric Phenomena in Solids*”, Elsevier Academic Press, UK (2004).
- [64] D. Capsoni, M. Bini, V. Massarotti, G. Chiodelli, M. C. Mozzatic y C. B. Azzoni, “*Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, J. Solid State Chem., **177**, 4494-4500 (2004).

- [65] L. Fang, M. Shen, F. Zheng, Z. Li y J. Yang, “Dielectric response and multirelaxation behaviours of pure and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, J. Appl. Phys., **104**, 064110 (2008).
- [66] C. Mu, H. Zhang, Y. He y P. Liu, “Influence of temperature on dielectric properties of Fe-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics”, Physica B: Physics of Condensed Matter, **405**, 386-389 (2010).
- [67] S. Y. Chung, J. H. Choi y J. K. Choi, “Tunable current-voltage characteristics in polycrystalline calcium copper titanate”, Appl. Phys. Lett., **91**, 091912 (2007).
- [68] M. A. Sulaiman, S. D. Hutagalung, M. F. Ain y Z. A. Ahmad, “Dielectric properties of Nb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ electroceramics measured at high frequencies”, J. Alloys Comp., **493**, 486-492 (2010).
- [69] M. C. Mozzati, C. B. Azzoni, D. Capsoni, M. Bini y V. Massarotti, “Electron Paramagnetic Resonance investigation of Polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, Phys. Condens. Matter., **15**, 7365-7374 (2003).
- [70] C. Lacroix, “Crystallographic and Magnetic Structures of Materials with Threefold Orbital Degeneracy-Application to $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, J. Phys. C, **13**, 5125-5136 (1980).
- [71] R. K. Grubbs, E. L. Venturini, P. G. Clem, J. J. Richardson, B. A. Tuttle y G. A. Samara, “Dielectric and magnetic properties of Fe- and Nb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, Phys. Rev. B, **72**, 104111 (2005).
- [72] M. A. Pires, C. Israel, W. Iwamoto, R. R. Urbano, O. Aguero, I. Torriani, C. Rettori y P. G. Pagliuso, “Role of Oxygen Vacancies in the Magnetic and Dielectric Properties of the High-Dielectric-Constant System $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An Electron Spin Resonance Study”, Phys. Rev. B, **73**, 224404 (2006).
- [73] G. L. Li, Z. Yin y M. S. Zhang, “First-Principle Study of the Electronic and Magnetic Structures of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, Phys. Lett. A, **344**, 238-246 (2005).
- [74] M. A. Ramirez, R. Parra, M. M. Reboredo, J. A. Varela, M. S. Castro y L. Ramajo, “Elastic modulus and hardness of CaTiO_3 , $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaTiO}_3/\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mixture”, Matt. Lett., **64**, 1127-1242 (2010).
- [75] M. A. Ramirez, F. Rubio-Marcos, J. F. Fernández, M. Lengauer, P. R. Bueno, E. Longo y J. A. Varela, “Mechanical properties and dimensional effects of ZnO-and SnO_2 -based varistors”, J. Am. Ceram. Soc., **91**, 3105-3108 (2008).

- [76] I. D. Kim, A. Rothschild, T. Hyodo y H. L. Tuller, “*Microsphere templating as means of enhancing surface activity and gas sensitivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films*”, Nano Letters, **6**, 193-198 (2006).
- [77] M. Dockmeci y K. Najafi, “*A high-sensitivity polyimide capacitive relative humidity sensor for monitoring anodically bonded hermetic micropackages*”, J. Microelectromech. Syst., **10**, 197-204 (2001).
- [78] J. Shah, R. K. Kotnala, B. Singh y H. Kishan, “*Microstructure-dependent humidity sensitivity of porous $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-CeO}_2$ ceramics*”, Sens. Actuators B, **128**, 306-311 (2007).
- [79] P. Shuk y M. Greenblatt, “*Solid electrolyte film humidity sensor*”, Solid State Ionics, **113-115**, 229-233 (1998).
- [80] M. V. Kulkarni, A. K. Viswanath y P. K. Khanna, “*Synthesis and humidity sensing properties of conducting poly(*N*-methyl aniline) doped with different acids*”, Sens. Actuators B, **115**, 140-149 (2006).
- [81] P. M. Faia, C. S. Furtado y A. J. Ferreira, “*Humidity sensing properties of a thick film titania prepared by a slow spinning process*”, Sens. Actuators B, **101**, 183-190 (2004).
- [82] Y. Z. Zhang, K. Yu, S. X. Ouyang, L. Q. Luo, H. M. Hu, Q. X. Zhang y Z. Q. Zhu, “*Detection of humidity based on quartz crystal microbalance coated with ZnO nanostructured films*”, Physica B: Physics of Condensed Matter, **368**, 94-99 (2005).
- [83] G. Sberveglieri, G. Rinchetti, S. Gropelli y G. Faglia, “*Capacitive humidity sensors with controlled performances, based on porous Al_2O_3 thin films growth on $\text{SiO}_2\text{-Si}$ substrate*”, Sens. Actuator B, **19**, 551-553 (1994).
- [84] M. Li, X. L. Chen, D. F. Zhang, W. Y. Wang y W. J. Wang, “*Humidity sensitive properties of pure and Mg-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, Sens. Actuator B, **147**, 447-452 (2010).

CAPÍTULO 2
OBJETIVO GENERAL

2. OBJETIVO GENERAL

Los materiales basados en $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, CCTO, han generado recientemente un gran interés por sus elevados valores de constante dieléctrica que son además estables en un amplio rango de frecuencias y temperaturas. Desde que en el año 2000 [1] se pusieron por primera vez de manifiesto sus peculiares características eléctricas, el número de publicaciones ha crecido sustancialmente y, sin embargo, tanto el origen de las inusuales propiedades dieléctricas del material, como las limitaciones que presentan para su aplicación práctica, siguen sin resolverse en la actualidad. En este estudio son objeto de análisis distintos aspectos que aún están abiertos, relacionados con el procesamiento, la estructura, la micro-nanoestructura y las propiedades del material cerámico.

En la presente memoria se abordará como objetivo general la correlación entre las variables del procesamiento cerámico, la estructura, la micro-nanoestructura y las propiedades derivadas de materiales cerámicos tipo CCTO. Para abordar este estudio se incidirá en los siguientes objetivos parciales:

- Estudiar el efecto que ejerce el procesado cerámico, siguiendo una reacción en estado sólido, sobre la presencia de la fase secundaria y la influencia que tiene la misma sobre los procesos de sinterización de los materiales.
- Correlacionar las características micro-nanoestructurales de los materiales con su estructura y analizar cómo influyen sobre las propiedades dieléctricas de las cerámicas tipo CCTO.
- Establecer los mecanismos involucrados en el origen de las elevadas pérdidas dieléctricas que presentan los materiales.
- Investigar la modulación que ejerce la incorporación de dopantes tipo aceptor y donador sobre la estructura, micro-nanoestructura y propiedades del CCTO.

[1] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt y S. M. Shapiro, “*Giant dielectric constant response in a copper-titanate*” Solid State Comm., **115**, 217-220 (2000)

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

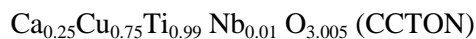
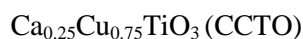
3.1 Preparación de los materiales

3.1.1 Síntesis de los polvos cerámicos

La obtención de los polvos cerámicos de la presente tesis, basados en $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), se ha llevado a cabo mediante reacción en estado sólido. Este procedimiento, comúnmente conocido como método cerámico, parte de los respectivos carbonatos y óxidos constituyentes de alta pureza, según la reacción:



En este trabajo se han sintetizado cinco composiciones estequiométricas basadas en CCTO: dos composiciones correspondientes a CCTO pero preparadas según dos etapas de calcinación distintas, dos composiciones dopadas al 1% y 0.3% atómico con Fe^{3+} , respectivamente, y una composición dopada al 1% atómico con Nb^{5+} . En todos los casos, los distintos porcentajes de dopantes se incorporan en las posiciones B de la perovskita correspondientes al Ti^{4+} . Las composiciones nominales de los materiales preparados se detallan a continuación, expresándose entre paréntesis los acrónimos con que se nombrarán de aquí en adelante.



La elección de estas composiciones se hizo en base a estudios previos [1], con el fin de comparar las propiedades de los materiales dopados con átomos aceptores y donadores, con las propiedades del CCTO. Los materiales se formularon a partir de las cantidades estequiométricas de los óxidos correspondientes, cuyas características se detallan en la [tabla 3.1](#).

Tabla 3.1. Datos característicos de los reactivos empleados en las síntesis de materiales tipo CCTO. d50 indica el tamaño medio de partícula y Se la superficie específica.

Reactivo	Distribuidor	Pureza (%)	d50 (μm)	Se (m ² /g)
CaCO ₃	Sigma-Aldrich	99.9	21.95	0.08
CuO	Sigma-Aldrich	99.9	28.23	0.6
TiO ₂	Merck	99.9	3.54	0.3
Fe ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99.9	0.30	7.5
Nb ₂ O ₅	Fluka	99.8	2.3	0.5

Los reactivos se molturaron y homogeneizaron durante 2 h en un molino de atrición con bolas de circona estabilizada con ytria de 1.2 mm, empleando como medio líquido agua y 0.2% en peso de Dolapix C64 (Zschimmer & Schwarz, Alemania) como dispersante. Los polvos molturados se secaron en estufa a 60 °C y se tamizaron por una malla de nylon de 100 μm de luz de malla. El comportamiento térmico de la mezcla homogénea de reactivos para formar CCTO, se evaluó mediante Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría (ATD-TG) como se muestra en la [figura 3.1](#). En el análisis ATD-TG se evidencian dos pérdidas de peso: la primera a ~200-300 °C se asocia a una reacción exotérmica y es debida a la eliminación de los aditivos orgánicos añadidos para facilitar la dispersión de los polvos durante la homogeneización por molienda; la segunda a ~756 °C, está relacionada con una reacción endotérmica y se debe a la descarbonatación del CaCO₃.

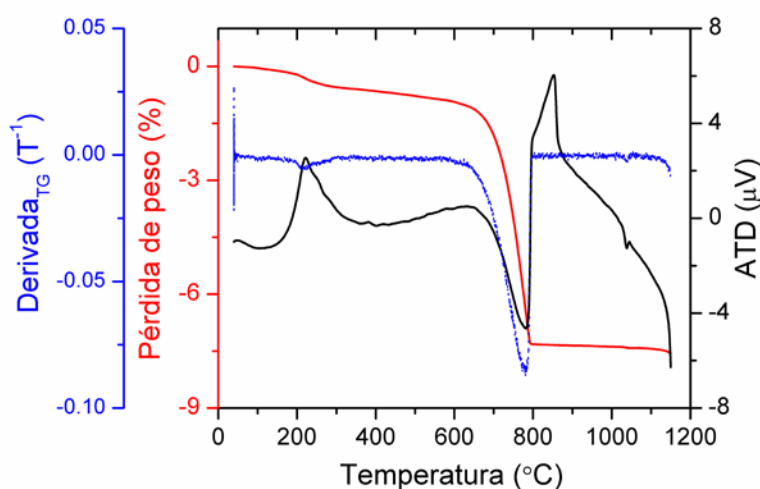


Figura 3.1. ATD-TG de la mezcla homogénea de reactivos para formar CCTO.

La calcinación de los polvos se realizó en crisoles de alúmina a 900 °C [2,3], empleando dos ciclos térmicos diferenciados: el primero a 900 °C durante 12 h, en adelante CCTO-SC, y el segundo, doble calcinación a 900 °C durante 4 h con una molienda de 3 h entre ambas, en adelante CCTO-DC. Los dos procesos de calcinación se realizaron con una velocidad de calentamiento de 3 °C/minuto y enfriamiento según horno.

Tras los respectivos procesos de calcinación, ambos polvos se molturaron y homogeneizaron durante 3 h en molino de atrición con bolas de circona de 1.2 mm, empleando como medio líquido agua. Los polvos así homogeneizados se secaron en estufa a 60 °C. A continuación se homogeneizaron los polvos en agua con 0.6% de PVA (polivinil alcohol) y 0.3% PEG (polietilenglicol) empleando un agitador de palas. La finalidad de la homogeneización con estos aditivos orgánicos es facilitar la etapa posterior de conformado. Finalmente, los polvos se secaron en estufa y se tamizaron por una malla de nylon de 63 µm de luz de malla.

Los polvos CCTOF, CCTOF_{0.3} y CCTON se prepararon siguiendo el mismo procedimiento que los polvos CCTO-SC, incorporando en la mezcla inicial de reactivos la cantidad correspondiente de Fe₂O₃ y Nb₂O₅.

3.1.2. Conformado de los polvos cerámicos

Los polvos se conformaron en forma de discos de 8 mm de diámetro y 1.3 mm de espesor mediante prensado uniaxial a 200 MPa empleando un troquel de acero templado. Las pastillas se depositaron en un crisol de alúmina sobre una lámina de platino para evitar posibles reacciones del material con el crisol y se sinterizaron en atmósfera de aire a 1100°C, de acuerdo con estudios previos [3,4], durante 2, 4, 8, 16 y 32 h, con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 3 °C/minuto. A 400 °C se realizó una parada de 1 h para favorecer la eliminación de los aditivos orgánicos añadidos para facilitar el prensado. El estudio de la etapa de sinterización se realizó mediante Microscopía de Calefacción.

En la [figura 3.2](#) se observa el diagrama de flujo del procedimiento experimental seguido para la obtención de las cerámicas tipo CCTO estudiadas en la presente tesis.

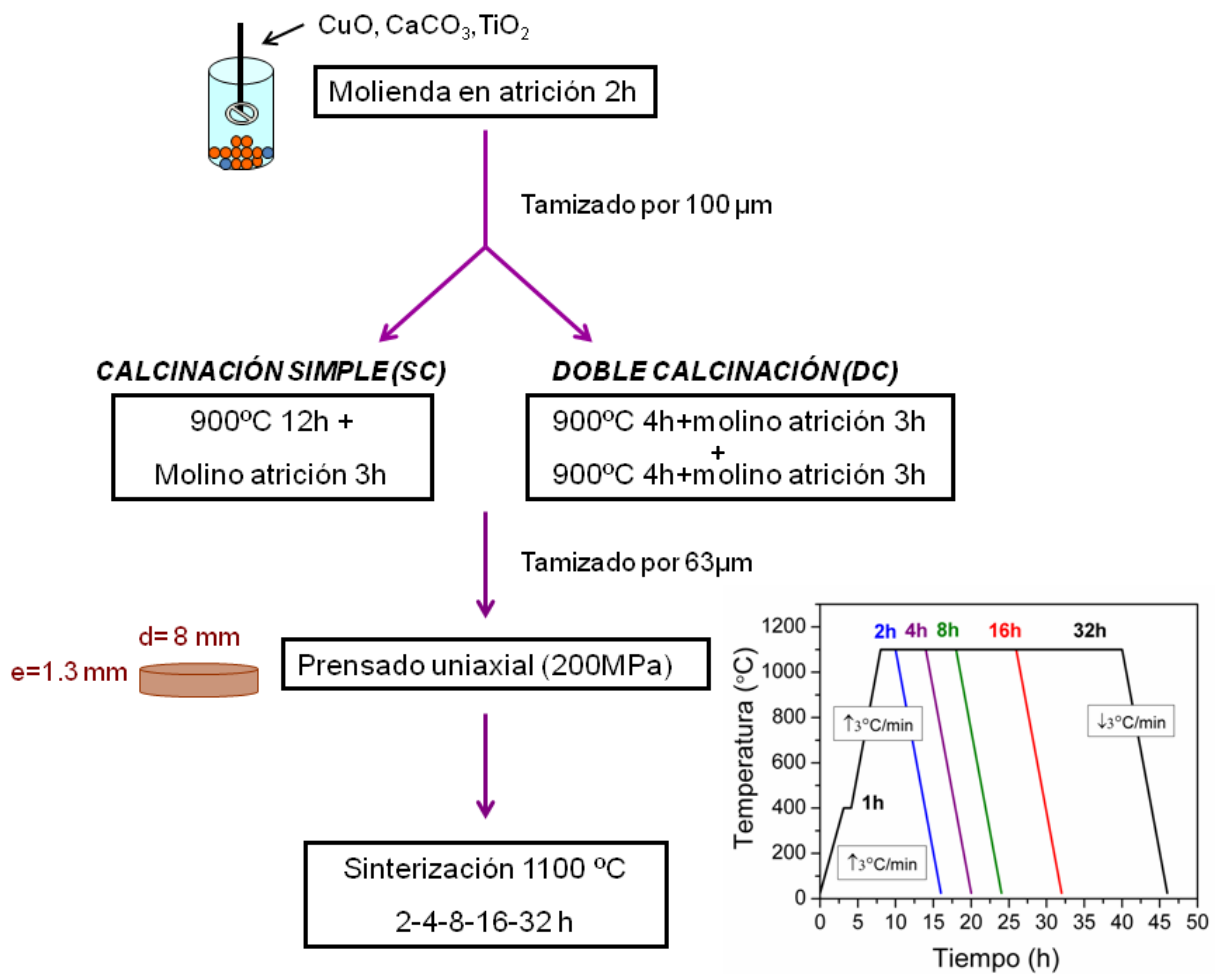


Figura 3.2. Diagrama de flujo del procedimiento experimental seguido para la obtención de las cerámicas tipo CCTO estudiadas en la presente tesis.

3.2 Caracterización de los materiales

Las primeras características evaluadas en los discos sinterizados fueron la densidad y la pérdida de peso. Las densidades de los materiales sinterizados se determinaron por el método de Arquímedes, obteniéndose valores de densidad relativa $> 95\%$ de la densidad teórica en todos los casos. La pérdida de peso se determinó por diferencia de pesada entre el compacto en verde y el material sinterizado, siendo los valores en todas las cerámicas $\sim 0.3\%$. Esta pérdida de peso corresponde al porcentaje de aditivos de prensado empleado.

Los polvos calcinados y las muestras sinterizadas se caracterizaron estructuralmente mediante Difracción de Rayos X (DRX) en un equipo Siemens Kristalloflex usando $\text{CuK}\alpha$ como radiación y silicio policristalino como patrón interno. Las estructuras cristalinas de las cerámicas sinterizadas fueron refinadas por diferentes programas de simulación como el *Fullprof*. La estructura fue igualmente evaluada por Espectroscopía Raman, Espectroscopía Fotoelectrónica (XPS) y Absorción de Rayos X cerca del borde estructural (XANES).

Para evaluar la microestructura de las cerámicas las muestras se pulieron y se atacaron térmicamente a 950 °C durante 5 minutos, con el fin de evidenciar los bordes de grano y la fase secundaria intergranular. Las superficies se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC) realizándose sobre estas micrografías medidas estadísticas de la distribución del tamaño de grano en un analizador de imágenes. En muestras seleccionadas se realizaron microanálisis por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) para identificar los elementos presentes y complementar la información obtenida por DRX. El estudio microestructural se completó caracterizando las cerámicas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía de Fuerzas Atómicas (MFA).

Las propiedades eléctricas se determinaron sobre los materiales ya sinterizados y mecanizados en forma de discos plano-parallel de ~1.3 mm de espesor. Los electrodos se depositaron en todos los casos a partir de una pasta de plata coloidal (DUPONT 6160), con un anillo de guarda para evitar tanto la formación de campos heterogéneos como los fenómenos de conducción por la superficie de la muestra. Las cerámicas electrodadas se sometieron a una etapa de curado, a 700 °C durante 1 h, para mejorar la adherencia del electrodo y reducir de esta forma la carga que se puede acumular en la interfase metal-cerámica. Las medidas dieléctricas se realizaron empleando dos equipos de análisis de impedancia: un equipo HP 4294A, con el que se realizaron medidas a temperatura ambiente en un rango de frecuencias entre 100 Hz y 1 MHz, y un equipo Solartrón 1255B con un voltaje de oscilación de 100 mV. Con este último equipo se realizaron medidas a temperatura ambiente y en un rango de temperaturas de 50-300 K, en el intervalo de frecuencias de 10^{-2} a 10^7 Hz. La caracterización de los materiales en corriente continua se llevó a cabo a temperatura ambiente, en una unidad multímetro Keithley 2410 provista de una fuente de 1 kV.

La caracterización magnética se realizó en un magnetómetro (Quantum Design PPMS-VSM) en el rango de temperatura de 5-300 K bajo la aplicación de un campo de 20 kOe.

3.3 Técnicas experimentales

3.3.1 Densidad

La densidad relativa de las muestras se calculó mediante el método de inmersión, que se basa en el principio de Arquímedes y mide el empuje que sufre un cuerpo al sumergirlo en un líquido, en este caso agua. El cálculo se realizó mediante la siguiente igualdad:

$$\rho_{aparente} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \rho_{H_2O} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

Donde m_1 es el peso de la muestra seca, m_2 el peso de la muestra sumergida y ρ_{H_2O} la densidad del H_2O a la temperatura de medida.

3.3.2 Tamaño de partícula

El tamaño medio de partícula (dv_{50}) y la distribución del tamaño de partícula de los polvos se obtuvieron empleando un analizador de pulso láser de Malvern, modelo Mastersizer S (Reino Unido). Este equipo evalúa tamaños medios de partícula comprendidos entre 0,20–880 μm y se basa en la teoría de la dispersión de luz láser de bajo ángulo (LALLS). La fuente de luz es un láser de He–Ne con una longitud de onda $\lambda=632,8$ nm. El haz láser interacciona con las partículas de sólido en suspensión, dispersándose a determinados ángulos en función del tamaño de las partículas.

El tratamiento de los datos se puede llevar a cabo empleando la teoría de Fraunhofer según la cual las características de la dispersión de la luz no dependen de las

propiedades ópticas de la muestra. Dicha teoría se aplica a polvos formados por varios compuestos y a muestras de tamaño micrométrico, ya que introduce serios errores de medida en partículas pequeñas. Para partículas submicrónicas es necesario emplear la teoría de Mie, que describe la dispersión de la luz para esferas ópticamente homogéneas, siendo necesaria la introducción del índice de refracción de la fase sólida dispersa y del medio de dispersión.

Las muestras se dispersaron en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos añadiendo al agua Dolapix C64 como defloculante.

3.3.3 Superficie específica

La fisisorción de gases representa la técnica más empleada para evaluar la superficie específica de materiales sólidos y caracterizar su porosidad. El procedimiento más extendido se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K).

El análisis de la forma de la isoterma (ramas de adsorción-desorción) da idea de la textura porosa, mientras que la superficie específica se determina por el método conocido como BET (Brunauer, Emmett y Teller) [5]. Este método consiste en calcular el volumen de monocapa (V_m) del adsorbato. A partir de este valor, la superficie específica BET (S_{BET}) se puede deducir fácilmente según la ecuación:

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{22414} \right) N_A \cdot \sigma \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

Donde V_m es el volumen de monocapa, N_A es el número de Avogadro (6.022×10^{23} átomos/mol) y σ es el área que ocupa una molécula de adsorbato en la monocapa.

Las isotermas de adsorción se realizaron en un equipo Monosorb Surface Area de la firma Quantachrome Corporation (EEUU). Previamente al análisis, las muestras se desgasificaron a 393 K durante 12 h en vacío, para eliminar la mayor parte de los contaminantes gaseosos y/o líquidos retenidos en los poros y en la superficie externa.

3.3.4 Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría (ATD-TG)

El Análisis Térmico Diferencial (ATD) se basa en el registro de los cambios de temperatura que tienen lugar cuando una muestra es calentada o enfriada, a una velocidad constante en atmósfera controlada, respecto a una sustancia referencia térmicamente inerte. Por otra parte, con el Análisis Termogravimétrico (TG) se detectan variaciones de peso que se producen en el material al someterlo a un tratamiento térmico frente al mismo patrón, y se obtiene información acerca de la estabilidad térmica y la composición de los materiales bajo estudio. La variación de la masa con la temperatura puede ser debida a distintos procesos como descomposición, sublimación, reducción, desorción, adsorción y vaporización [6,7,8,9].

Las curvas ATD-TG se registraron en un equipo Netzsch modelo STA-409 que incorpora un controlador de temperatura TASC 414/2 Netzsch para el horno. Para realizar los ensayos se utilizaron entre 80 y 100 mg de masa de muestra que se depositaron sobre crisoles de platino, empleándose alúmina (α -Al₂O₃) calcinada como material de referencia. Los análisis se realizaron en un intervalo de temperatura entre 30 y 1200 °C, bajo un flujo de aire de 0.04 l/minuto, con una velocidad de calentamiento de 3 °C/minuto, con el fin de simular las condiciones de la etapa de sinterización.

3.3.5 Difracción de Rayos X (DRX)

La identificación de las fases cristalinas presentes en las cerámicas se estudia mediante Difracción de Rayos X. La longitud de onda de la radiación X es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas de los sólidos. La DRX se basa en la reflexión de las ondas electromagnéticas incidentes por planos sucesivos de átomos en un cristal. Al incidir un haz de rayos X según un ángulo θ , parte de la radiación se refleja y parte sigue su camino. Esta situación se repetirá en las sucesivas capas. Todas las ondas reflejadas en un plano cristalino estarán en concordancia de fase y sólo en ciertas condiciones lo estarán con las ondas difractadas por dos planos sucesivos. Para ello, es necesario que la diferencia de recorridos entre las ondas difractadas por dos planos sucesivos sea un número entero de longitudes de onda ($n\lambda$). Así, para dos ondas reflejadas

en un punto P la diferencia de recorridos en los dos primeros planos resulta ser $\delta=AB+BC$. Como por simetría $AB=BC$ y $\delta=2AB$, resulta $\delta=2d \sin(\theta)$, siendo 'd' la separación entre dos planos consecutivos (espaciado reticular). La condición de reflexión establecida por W. Bragg y W. L. Bragg [10] indica que la diferencia de caminos recorridos es un múltiplo entero de la longitud de onda, según:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como una “huella dactilar” del sólido ordenado. De esta manera, los patrones de difracción suministran información inequívoca de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad (la celda repetida en el cristal) mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad [11]. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único. En una mezcla de componentes, cada sustancia presenta un difractograma independientemente de las otras y por ello, esta técnica puede emplearse para la identificación de mezclas y componentes.

El difractómetro consiste en un tubo de rayos X, un portamuestras plano con la muestra en polvo centrada en el centro óptico de un goniómetro y un detector (contador de radiaciones) ubicado sobre el borde del sistema angular. El número de cuentas obtenidas por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de radiación incidente sobre el detector. La representación de esta intensidad en función del ángulo 2θ se denomina difractograma de rayos X.

Los estudios de DRX de las diferentes muestras se realizaron con un difractómetro *X'Pert PRO de Panalytical*, con geometría $\theta/2\theta$ y los siguientes accesorios: un monocromador primario para longitud de onda $K\text{-}\alpha_1$, un cambiador de muestras automático de 15 posiciones y un detector ultrarrápido X'Celerator con un monocromador secundario. El equipo tiene acoplado un sistema informático de tratamiento de difractogramas, *DiffraCT/AT*, que controla el programa y la adquisición de datos. Los espectros se adquirieron sobre muestras molturadas en un mortero de ágata que se depositaron sobre una placa de acero. Las condiciones de trabajo de la fuente fueron 40 kV y 40 mA. Dependiendo de las exigencias del estudio se diseñaron dos rutinas con paso de

0.02° y tiempo de acumulación de 4 segundos, barriendo ángulos 2θ entre 25° y 65° y entre 10° y 100°, respectivamente. La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

Cálculo del tamaño de cristalito mediante DRX

El ensanchamiento de los máximos de Bragg puede originarse por dos fenómenos principalmente: (i) Ensanchamiento asociado al instrumento de medida, debido a la falta de monocromaticidad de la radiación y a la divergencia del haz incidente. (ii) Ensanchamiento debido a la naturaleza del material, fundamentalmente debido a que posee un tamaño del dominio de coherencia inferior a 1000 Å.

(i) El ensanchamiento del máximo de difracción debido al equipo utilizado se puede estimar a partir de la anchura a la mitad de la altura del máximo de difracción, $2(\Delta\theta)$ de una muestra patrón, que debe ser de la misma composición que la estudiada pero con un tamaño de cristal superior a 1000 Å y libre de tensiones internas. El diagrama de difracción de una muestra es la deconvolución de la contribución de la estructura de la muestra y la debida al instrumento. Restando el ensanchamiento en la muestra patrón del ensanchamiento experimental obtenido para una muestra, podemos obtener de manera aproximada el debido únicamente a las deformaciones y tamaño de grano de la muestra:

$$2(\Delta\theta)_{\text{muestra}} = \sqrt{2(\Delta\theta)_{\text{exp}}^2 - 2(\Delta\theta)_{\text{patrón}}^2} \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

(ii) Cuando un haz incide sobre un cristal infinito con un ángulo muy próximo al correspondiente ángulo de Bragg, los haces difractados por los distintos planos sufren una interferencia destructiva. Esto quiere decir que para todo haz difractado existe siempre otro plano del cristal que difracta un haz opuesto en fase con aquel. Como consecuencia del tamaño finito del cristal, para un haz que incide sobre una familia de planos de un cristal con un ángulo muy próximo al correspondiente ángulo de Bragg, la radiación reflejada a posiciones angulares vecinas a la posición exacta no se anula; entonces, en lugar de tener una línea de difracción tenemos un máximo de difracción. La anchura a mitad de altura del máximo de difracción puede relacionarse con el tamaño del dominio de coherencia (o

tamaño del cristalito). Esta expresión, conocida como fórmula de Scherrer [12], viene dada por:

$$D = \frac{0.9\lambda}{2(\Delta\theta) \cos \theta} \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

Donde $2(\Delta\theta)$ es la anchura a mitad de altura del máximo de difracción.

Para la determinación de la anchura a mitad de altura del máximo de difracción, el espectro de difracción se deconvolucionó como la suma de funciones PseudoVoigt asignando a cada una de ellas los picos de difracción correspondientes a la estructura perovskita. El área y la posición de los picos se extrapoló de esta simulación.

3.3.6 Microscopía de Calefacción

La Microscopía de Calefacción o de alta temperatura, a veces empleada también como dilatometría óptica, permite, mediante una cámara acoplada a un horno tubular y un programa de análisis de imagen, seguir la evolución en función de la temperatura de muestras sólidas (polvo prensado o piezas de forma geométrica sencilla—pequeños cilindros o cubos—). Durante la medida se registra la variación de: el área de la muestra, los ángulos de contacto de ésta con el sustrato, los ángulos formados por las esquinas superiores de la muestra, la anchura y la altura de la muestra y la variación de un factor de forma calculado en base a algunos de los anteriores parámetros. Todo ello permite determinar una serie de temperaturas características de los materiales, como pueden ser la temperatura de deformación, temperaturas de formación de esfera y/o de semiesfera y de fluencia (según las normas apropiadas), así como el comienzo de sinterización y su evolución.

Las muestras se han caracterizado en el intervalo de temperaturas de 25-1200 °C con una velocidad de calentamiento de 3 °C/minuto para simular las condiciones de la etapa de sinterización. Se ha empleado un horno HR18 de Hesse Instruments con elementos calefactores de Rodio acoplados con óptica de Leica-Microsystems y Análisis de Imagen.

3.3.7 Espectroscopía Raman

Cuando una muestra se irradia con fotones se excita y puede relajarse de dos maneras: volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado energético diferente. En la mayoría de las ocasiones, vuelve al estado inicial de partida liberando una energía igual a la absorbida que constituye la dispersión elástica o de Rayleigh. Pero se dan ocasiones (normalmente una de cada millón o diez millones) en las que no regresa a su estado inicial dando lugar así a la dispersión inelástica que caracteriza el fenómeno Raman. Normalmente se acaba en un nivel energético más elevado y esta dispersión Raman se denomina Stokes; cuando se acaba en un nivel energético inferior la dispersión Raman se denomina anti-Stokes. Las transiciones tipo Stokes son más probables que las anti-Stokes a temperaturas moderadas, motivo por el cual los estudios Raman suelen realizarse en la zona Stokes. La separación que presentan las bandas Stokes y anti-Stokes con respecto a la dispersión Rayleigh es idéntica, ya que corresponde al cambio entre dos niveles energéticos en un sentido o en el contrario [13].

Estas transiciones entre niveles energéticos corresponden a transiciones entre estados vibracionales. Para obtener un espectro Raman la muestra se irradia con un haz láser y se estudia la luz dispersada. De esta manera, en la Espectroscopía Raman se miden frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y el dispersado. Como esto no depende de la longitud de onda del haz incidente, siempre se obtiene el mismo valor de desplazamiento Raman en las bandas observadas, independientemente de la luz con que se irradia la muestra.

En este trabajo se han empleado dos equipos Raman. El primero de ellos es un equipo HORIBA Jobin Yvon, T64000, con un láser de Ar a 514 nm (láser verde) operando a 10 mW y provisto de un microscopio óptico. La adquisición de espectros consistió normalmente en 10 acumulaciones de 30 segundos y ventanas de medida comprendidas entre 100 y 1000 cm^{-1} , donde se encuentran los principales modos de vibración Raman de la perovskita estudiada. Este equipo se ha utilizado para realizar espectros promedio de los polvos en verde y de las cerámicas sinterizadas. El segundo equipo empleado es una Raman confocal de la casa WITec modelo 300 RA. En este caso los espectros se realizaron con un láser verde y una fibra de 25 μm de diámetro sobre áreas de distintas dimensiones y

tiempos de integración de 0.13 segundos. Con este equipo se han analizado diferentes regiones dentro de las cerámicas.

3.3.8 Microscopía de Fuerzas Atómicas (MFA)

El Microscopio de Fuerzas Atómicas (MFA) pertenece a la familia de los microscopios de escaneo con punta, que superan la resolución de los microscopios ópticos y evitan los efectos destructivos de otros métodos de alta resolución basados en haces de electrones.

La sonda es una punta afilada de un par de micras de largo y frecuentemente un diámetro menor de 100 Å. La punta se localiza en el extremo de un *cantilever* de entre 100 y 200 µm de longitud. Las fuerzas entre la punta y la superficie causan la deformación elástica del *cantilever*. Un detector mide la deflexión del *cantilever* cuando la punta escanea la muestra. La medida de las deflexiones del *cantilever* permite generar con ordenador un mapa de topografía de la superficie.

La fuerza más comúnmente asociada con el MFA es la fuerza de Van der Waals [14]. La dependencia de la fuerza de Van der Waals con la distancia se muestra en la [figura 3.3](#). En base a esta distancia, se puede trabajar en tres rangos: a) el rango de contacto, donde la punta se mantiene a menos de unos pocos Å de la superficie y la fuerza entre el *cantilever* y la muestra es repulsiva, b) el rango de no contacto, donde la punta se mantiene en el orden de decenas a centenas de Å de la superficie y la fuerza interatómica entre el *cantilever* y la muestra es atractiva y c) contacto intermitente o *tapping*, intermedio entre los dos anteriores.

En este trabajo se han realizado medidas en modo contacto de forma que la punta del MFA está en contacto físico con la muestra. La punta está unida al extremo de un *cantiléver* que tiene una constante elástica inferior a la constante elástica efectiva que mantiene los átomos de la superficie unidos al resto del material. Cuando la punta barre la superficie, la fuerza de contacto causa la flexión del *cantilever* para acomodarse a los cambios de la topografía. Por lo tanto, la topografía de la muestra deforma el *cantilever*.

Para realizar las medidas se han empleado un equipo SOLVER PRO SPM, NT-MDT.



Figura 3.3. Fuerza interatómica frente a la distancia. Adaptado de [11]

3.3.9 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X, conocida como XPS debido al acrónimo de su definición anglosajona *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, es una técnica analítica de superficie que permite detectar los elementos presentes en la superficie, cuantificarlos y obtener los estados de oxidación y entornos de coordinación de dichos elementos. Esta técnica permite analizar todos los elementos de la tabla periódica con excepción del hidrógeno y del helio.

El experimento de XPS se basa en el análisis de la energía cinética de los electrones ionizados, E_k , determinada a partir de la energía de los rayos X incidentes, $h\nu$, y la energía de enlace del electrón, E_b , como muestra la ecuación:

$$E_k = h\nu - E_b \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

Las medidas experimentales de los fotoelectrones están dadas por la ecuación:

$$E_k = h\nu - E_b - E_w \quad (\text{Ecuación 3.8})$$

Donde E_w es la función de trabajo del espectrómetro.

Los datos obtenidos se representan como el número de electrones detectados en función de la energía de enlace del electrón ionizado. Cada elemento produce un set de picos característicos correspondientes a las configuraciones electrónicas de los electrones en los orbitales 1s, 2s, 2p, 3s, etc. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de enlace electrónico, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental. Además, cualquier cambio en las energías de enlace se reflejará en las energías cinéticas, lo que significa que los cambios en el entorno químico de un átomo pueden evidenciarse mediante esta técnica.

Un fotoelectrón emitido deja detrás de sí un hueco interno en el átomo y este hueco se ocupa mediante una transición electrónica. La energía asociada con la transición puede disiparse bien en forma de un fotón de rayos X característico o perdiendo un electrón de una tercera capa. La segunda de las posibilidades se denomina proceso Auger en honor de su descubridor. El electrón emitido resultante se denomina electrón Auger, es característico de cada elemento y permite realizar análisis elementales cuantitativos. En todos los espectros XPS aparecen a la vez fotoemisiones y emisiones Auger.

La caracterización de las muestras mediante XPS se llevó a cabo en un espectrómetro VG ESCALAB 200R provisto de una fuente de rayos X $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 eV). La energía cinética de los fotoelectrones de interés se midió empleando un analizador de electrones hemisférico operando en el modo de paso de energía constante en el que la presión base se mantuvo durante todo el análisis a 5×10^{-9} mbar. Previamente al análisis las muestras se bombardearon con Ar^+ (2 kV) durante 2 minutos y posteriormente se registraron los datos a incrementos de 0.1 eV y tiempos de paradas de 30 ms. Las energías de enlace se calibraron en función del pico 1s del carbono a 284.8 eV. Se obtuvieron espectros de alta resolución por ajuste de picos sintéticos de la curva utilizando el paquete de software XPS peak. Los datos originales se emplearon sin suavizado preliminar, empleando un producto de funciones Gausiana simétrica-Lorentziana para aproximar la forma de las líneas al ajuste de los componentes.

3.3.10 Absorción de Rayos X cerca del borde estructural (XANES)

Las medidas de Absorción de Rayos X, conocidas como XAS a partir del acrónimo de su definición anglosajona *X-Ray Absorption Spectroscopy*, son relativamente sencillas gracias al desarrollo de los sincrotrones, que proporcionan una fuente de rayos X intensa y con una energía ajustable dentro de un amplio rango. La principal ventaja es que es una técnica sensible a cada elemento por lo que permite discernir las señales provenientes de cada tipo de átomo. Así se caracterizan elementos minoritarios o trazas de elementos diluidos.

El fenómeno de XAS se produce cuando un haz de rayos X de intensidad I_0 atraviesa una muestra de grosor t y la radiación electromagnética interacciona con los electrones de los átomos produciendo procesos de dispersión o absorción. Cuando los rayos x son de alta energía (rayos X duros; con orden de decenas de KeV) dominan los efectos fotoeléctricos en los cuales se emite un fotoelectrón al continuo desde un nivel atómico interno, excitado por la radiación incidente absorbida. A la salida de la muestra se tiene una intensidad I , de forma que:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (\text{Ecuación 3.9})$$

Donde μ es el coeficiente de absorción de la muestra.

En la [figura 3.4](#) se muestra un ejemplo de la variación de μt en función de la energía del haz incidente. Los valores de la medida de la absorción, en el eje de ordenadas, no tienen unidades puesto que reflejan el logaritmo del cociente de dos magnitudes iguales (intensidades) si bien, sus valores numéricos antes y de después del salto son relevantes. Debido al carácter discreto de los niveles electrónicos, a ciertas energías la absorción se incrementa drásticamente y da lugar a los “bordes de absorción”. Estos bordes ocurren cuando la energía de los fotones incidentes, E_0 , es suficiente como para causar la excitación del átomo absorbente hasta el continuo, produciendo un fotoelectrón. En este proceso el nivel interno, E_0 , se destruye y se crea un fotoelectrón que viaja como una onda cuya longitud de onda es proporcional a $(E - E_0)^{-1/2}$.

$$E_c = h\nu - E_0 = \frac{h^2 k^2}{2m} \quad \text{donde} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{Ecuación 3.10})$$

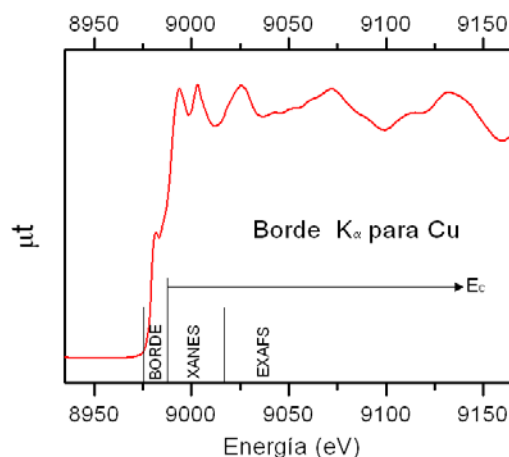


Figura 3.4. Espectro de Absorción de Rayos X (XAS) para una lámina de cobre metálico.

En la [figura 3.4](#), correspondiente al borde de absorción K_{α} del cobre metálico se distinguen tres zonas:

1.- El borde de absorción

El borde de absorción ocurre porque aumenta la probabilidad de transiciones electrónicas en el átomo debido a la excitación producida por la radiación X, por lo que también se produce un enorme aumento en la probabilidad de absorción. Así, un fotoelectrón adquiere energía para llegar a estados vacíos cercanos al nivel de Fermi desde niveles atómicos profundos. Este régimen es muy sensible al estado de oxidación, a la coordinación química del átomo absorbente y ofrece información sobre la estructura electrónica del átomo. Cambios en el estado de oxidación se reflejan en la posición en energía del umbral de absorción y en la aparición o desaparición de transiciones.

2.- XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure).

Se extiende hasta unos 80-100 eV después del borde de absorción, donde el fotoelectrón tiene una energía cinética pequeña tras promocionar desde niveles atómicos profundos hasta el continuo. En esta zona del espectro se encuentra la información

estereoscópica de la estructura cristalina porque el fotoelectrón tiene posibilidad de realizar una difracción múltiple, al poder interactuar con muchos átomos vecinos. La interpretación de los datos obtenidos por XANES puede hacerse de forma cualitativa y cuantitativa. Según la primera forma, la apariencia de los espectros es característica de la estructura cristalina. Así, por ejemplo, en los metales 3d la forma de los espectros XANES es característica de su entorno siendo posible distinguir entre estructuras compactas cristalinas (cúbica centrada en las caras con 12 átomos vecinos) y estructuras cristalinas menos compactas (cúbica centrada en el cuerpo con 6 átomos vecinos). Para obtener las distancias y ángulos de enlace a partir de los datos de XANES, es necesario un complejo análisis de los datos para el que existen algunos programas que no son de utilización extensiva, por lo que el análisis cuantitativo queda fuera de la intención de este trabajo.

3.- EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure)

A energías mayores de 80-100 eV respecto del borde de absorción, el régimen de dispersión múltiple deja de ser importante predominando ahora la dispersión simple, en la que el fotoelectrón es dispersado una sola vez por los vecinos. Se produce interferencia entre la función de onda del fotoelectrón saliente y el retrodispersado, que puede ser constructiva o destructiva, dependiendo de la energía del fotoelectrón y la distancia del átomo absorbente al retrodispersor. La información obtenida en esta zona del espectro es utilizada para determinar distancias interatómicas, número de coordinación o identificar vecinos del átomo absorbente. El estudio de esta región del espectro de absorción no se ha realizado en el presente trabajo.

Las medidas de XANES se realizaron en el European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), línea BM25 SpLine.

3.3.11 Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (MEB-EC)

La Microscopía Electrónica de Barrido permite determinar de una manera directa el tamaño de partícula o de grano y analizar la microestructura. En esta microscopía un haz de electrones se enfoca sobre la muestra y barre un área rectangular pequeña. Los

electrones que conforman el haz interactúan con la muestra produciendo electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, etc., que son apropiadamente detectados y utilizados para generar una imagen. Los electrones retrodispersados y secundarios son los que constituyen las señales de más interés en esta técnica, ya que dependiendo de las diferencias topográficas de la superficie, el haz de electrones que incide sobre las muestras dará lugar a distintas intensidades de los mismos [15].

Las muestras se colocaron sobre un portamuestras y se sometieron a un proceso de metalización para hacer su superficie conductora, mediante evaporación y deposición en vacío de una capa de oro de aproximadamente 10 nm sobre la superficie pulida. Estos espesores de recubrimiento metálico son suficientes para eliminar los efectos de carga y degradación térmica durante la observación. Además del análisis microestructural de las cerámicas, se realizaron análisis cualitativos mediante espectros simultáneos de dispersión de energías llamados EDS. Estos espectros se analizan con un programa de corrección ZAF que tiene en cuenta la influencia del número atómico, Z, la absorción del detector, A, y la fluorescencia de rayos X inducida en la muestra, F.

En este trabajo se ha utilizado un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Hitachi S-4700 (MEB-EC) con una resolución de 1.5 nm a 15 kV, que permite una variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 30 kV; el voltaje de trabajo empleado para nuestras muestras fue entre 20-25 kV. El equipo incorpora una microsonda EDS Noran provista de software de adquisición de datos System Six.

3.3.12 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Para obtener una información más precisa sobre la morfología, tamaño y estado de aglomeración de las partículas de polvo se utilizó la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). El microscopio emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea observar y una parte de los electrones rebota o es absorbida por la muestra y otra la atraviesa. La sombra de los detalles finos se captura formando una imagen aumentada de la muestra.

Las muestras en polvo se dispersaron en una rejilla de cobre, cubierta con una película de carbono para mejorar el contraste y eliminar los efectos de carga eléctrica. El análisis se realizó en un microscopio JEOL modelo JEM- 2100 F a 300 kV.

3.3.13 Análisis de imagen

Para el análisis de las imágenes se empleó un método semiautomático para la adquisición, tratamiento y medida de la relación de aspecto (longitud/espesor), número de granos y desviación estándar. El método parte de una imagen digitalizada obtenida por microscopía que se transforma en una imagen binaria que define y delimita el objeto a medir. Estas mediciones se llevaron a cabo con un procesador de imágenes provisto de un programa de Análisis Leica Qwin de Leica Microsystems. Dicho analizador mide el área de cada grano y transforma su superficie irregular en un círculo de diámetro equivalente. Para que este método sea fiable es necesario realizar el conteo sobre el mayor número posible de partículas o granos. En el análisis, más de 800 granos fueron tenidos en cuenta para cada muestra. El error en el tamaño de grano se estima a partir de la desviación en el valor medio, obtenido del análisis de diferentes micrografías correspondientes a la misma muestra.

3.3.14 Caracterización eléctrica

La caracterización dieléctrica se realizó mediante espectroscopía de impedancia compleja, que es un potente método de caracterización de muchas de las propiedades eléctricas de los materiales, así como de las interfases entre estos y sus electrodos. La impedancia, Z^* , es una magnitud compleja cuya parte real corresponde a la respuesta eléctrica de un elemento puramente resistivo y cuya parte imaginaria es la combinación de un elemento capacitivo y otro inductivo.

$$Z^* = R + i \left(\frac{1}{\omega C} + \omega L \right) \quad (\text{Ecuación 3.11})$$

El procedimiento general consiste en aplicar un estímulo eléctrico (un voltaje o una corriente conocidos) sobre los electrodos de la muestra y analizar la respuesta (la corriente o el voltaje resultantes). El flujo de carga que atraviesa el sistema muestra-electrodos depende de la resistencia del electrodo, de la resistencia de la muestra y de las reacciones electroquímicas de su interfase. Este flujo puede ser alterado, además, por la presencia de segundas fases en bordes de grano, así como por defectos puntuales a lo largo de todo el material. De las diferentes formas de aplicar estos estímulos eléctricos, en este trabajo se empleó un voltaje de frecuencia alterna de baja intensidad a una frecuencia variable, midiéndose la amplitud y el desfase de la señal recogida en relación con la señal aplicada a esa frecuencia. Esta respuesta depende de la estructura cristalina del material y de su microestructura (bordes de grano, paredes de dominio, segundas fases, etc).

Cualquier propiedad intrínseca que influya en la conductividad del sistema material-electrodos puede ser estudiada mediante esta técnica. Los parámetros derivados de un espectro de impedancia se pueden agrupar generalmente en dos categorías: (a) los que se refieren al material propiamente dicho y (b) aquellos que pertenecen a la interfase material-electrodo. Estos fenómenos se pueden diferenciar atendiendo al intervalo de frecuencia al que aparecen.

Midiendo el valor de la impedancia compleja, Z^* , se puede obtener el valor de la capacidad, C , a partir de la ecuación 3.12. Con ese valor de C y considerando factores geométricos se obtiene la permitividad dieléctrica, ϵ' y el factor de pérdidas dieléctricas, $\tan \delta$, como:

$$\epsilon' = C \frac{A}{d} \quad \tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{con} \quad \epsilon'' = \omega CR \quad (\text{Ecuación 3.12})$$

Donde A es el área del material y d su espesor.

Las propiedades eléctricas se determinaron en muestras plano-paralelas, empleando los analizadores de impedancia HP 4294A en un rango de frecuencias comprendido entre 100 Hz y 1 MHz y Solartrón 1255B con un voltaje de oscilación de 100 mV, a temperatura ambiente y en un rango de temperaturas de 50-300 K. Las conexiones entre muestra e impedancímetro se realizaron con cables coaxiales, cortocircuitando sus conductores exteriores y conectándolos al terminal de tierra del impedancímetro. Todas las medidas en corriente alterna se realizaron empleando un circuito equivalente RC en paralelo. El

analizador de impedancia proporciona los valores del módulo de la capacidad, C, y conductancia, G, para la frecuencia, f, del campo aplicado. Los datos obtenidos se han tratado con los programas ZView y ZPlot.

Empleando los valores de resistividad extraídos del análisis de impedancias se puede conocer la conductividad de las muestras. Al representar el logaritmo de la conductividad frente al inverso de la temperatura, normalmente los datos se ajustan a una recta, y con ello, a un modelo de conducción térmicamente activado expresado por:

$$\sigma \propto \exp (-E_a/kT) \quad (\text{Ecuación 3.13})$$

De esta igualdad es posible obtener el valor de la energía de activación, E_a , del proceso involucrado. El método es aplicable a un intervalo de temperatura en el que sea posible obtener un arco. En este trabajo el análisis de conductividad se ha realizado en el intervalo de frecuencias de 10^{-2} - 10^6 Hz.

La caracterización eléctrica en corriente continua permitió evaluar el comportamiento de la curva intensidad-voltaje, I-V, de los materiales. Las muestras presentaron dos comportamientos diferentes; en algunos casos la curva I-V fue de tipo óhmico, mientras que otros materiales presentaron un comportamiento no lineal. Estas medidas se realizaron empleando un multímetro Keithley 2410 provisto de una fuente de 1kV, aplicando voltajes en un intervalo pequeño, según la muestra, y obteniendo los valores de corriente correspondientes. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente y se hicieron cinco medidas en cada una de las tres muestras diferentes, para obtener un valor promedio.

3.3.15 Caracterización magnética

Existen diversas maneras de caracterizar magnéticamente un material en función de los parámetros que resulten interesantes para un estudio determinado. Las muestras de la presente tesis se han caracterizado con un Magnetómetro de Muestra Vibrante o VSM (Vibrating Sample Magnetometer) Quantum Design PPMS-VSM, en el rango de temperatura de 5-300 K bajo la aplicación de un campo de 20 kOe.

El magnetómetro VSM hace variar el flujo magnético que atraviesa las bobinas detectoras, haciendo vibrar la muestra en sentido perpendicular a un campo magnético aplicado. La muestra imanada induce un voltaje en un sistema de bobinados secundarios situados a ambos lados de la muestra. Esta señal se amplifica y se compara con la producida por un imán de calibrado, situado en el mismo sistema de vibración entre un sistema de bobinas similar.

En estas medidas, se considera la muestra como un dipolo magnético y se asume que el desplazamiento tiene únicamente componente z . De este modo, si se conoce el número de vueltas, la sección de las bobinas, la distancia entre estas y la muestra y la frecuencia y amplitud del movimiento, el voltaje inducido dependerá sólo del momento magnético de la muestra.

Bibliografía

- [1] R. K. Grubbs, E. L. Venturini, P. G. Clem, J. J. Richardson, B. A. Tuttle y G. A. Samara, “*Dielectric and magnetic properties of Fe- and Nb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, Phys. Rev. B, **72**, 104111 (2005).
- [2] M. A. Ramírez, P. R. Bueno, J. A. Varela y E. Longo, “Non-Ohmic and dielectric properties of $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline”, Appl. Phys. Lett., **89**, 212102 (2006).
- [3] V. P. Marques, A. Ries, A. Z. Simoes, M. A. Ramírez, J. A. Varela y E. Longo, “*Evolution of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ varistor properties during heat treatment in vacuum*”, Ceram. Inter., **33**, 1187-1190 (2007).
- [4] T. B. Adams, D. C. Sinclair y A. R. West, “*Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, Phys. Rev. B, **73**, 094124 (2006).
- [5] S. Bruniauer, P. H. Emmett, E. Teller, “Adsorption of gases in multimolecular layers”, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 309 (1938).
- [6] V. B. F. Mathot, “*Calorimetry and thermal Analysis of polymers*”, Ed. Hanser Publishers, New York (1994).
- [7] W. W. M. Wendlandt, “*Thermal Analysis*”, Ed. John Wiley & Sons, 3ª ed., New York (1986).
- [8] R. C. Mackenzie, “*Differential thermal analysis*”, **2**, Ed. Academic Press, London (1972).
- [9] C. J. Keattch, D. Dollimore, “*An introduction to thermogravimetry*”, Ed. Heyden, 2ª ed., London (1975).
- [10] R. Jenkins y R. L. Snyder, “*Introduction to X-ray powder diffractometry*”, Ed. John Wiley & Sons Inc., New York (1996).
- [11] C. Suryanarayana y M. G. Norton, “*X-ray diffraction: a practical approach*”, Ed. Plenum Press, New York (1998).
- [12] A. Guinier, “*Théorie et technique de la Radiocristallographie*”, Ed. Dunod, Paris (1964).
- [13] M. Faraldos y C. Goberna, “*Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*”, Ed. Biblioteca de Ciencias (CSIC) (2002).
- [14] G. Mie, “*Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*”, Ann. Phys., **25**, 377 (1908).

[15] R. W. Cahn y E. Lifshin, “*Concise Encyclopedia of Materials Characterization*”, Ed. Pergamon Press, Oxford (1993).

CAPÍTULO 4

SÍNTESIS Y SINTERIZACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS TIPO $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

4. SÍNTESIS Y SINTERIZACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS TIPO $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

En este capítulo se abordará el efecto que tiene el proceso de síntesis del CCTO en la etapa de sinterización del material cerámico y en su microestructura y estructura. Para ello se han sintetizado por reacción en estado sólido dos composiciones: una composición obtenida con una única calcinación a 900 °C - 12 h, compuesto que se denominará de aquí en adelante CCTO-SC; y otra composición en la que se han realizado dos calcinaciones a 900 °C - 4 h cada una, con una molienda intermedia y que será nombrada CCTO-DC.

4.1 Caracterización de los polvos en verde

4.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo

En la [figura 4.1](#) se muestran las micrografías de MEB-EC de los polvos en verde CCTO-SC, [Fig.4.1.a](#) y [Fig.4.1.b](#), y CCTO-DC, [Fig.4.1.c](#) y [Fig.4.1.d](#), después del proceso de calcinación, molienda, secado y tamizado de los mismos por malla de luz de 100 μm . En ambos casos los polvos presentan una morfología irregular y una distribución de tamaños de partícula bimodal. En general, las partículas se encuentran dispersas aunque se aprecia la existencia de bordes de grano entre las partículas de mayor tamaño, como se evidencia en las [Fig.4.1b](#) y [Fig.4.1d](#). Este hecho indica que durante la etapa de calcinación, además del proceso de síntesis del compuesto, localmente tienen lugar procesos de sinterización. En la [figura 4.1.b](#) se observa un punto triple que indica un avanzado estado de equilibrio en esa región. En la superficie de las partículas más grandes se detectan partículas secundarias de menor tamaño y morfología variable, siendo esta presencia de partículas secundarias más significativa para el polvo CCTO-DC.

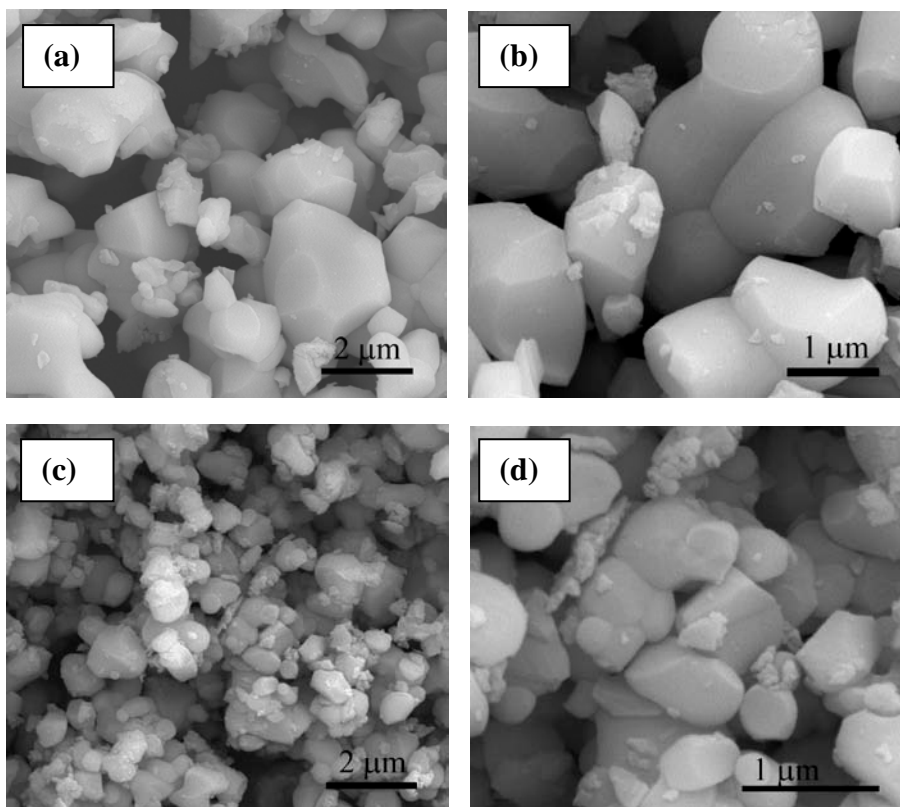


Figura 4.1. Micrografías obtenidas por MEB-EC de los polvos en verde (a-b) CCTO-SC (c-d) CCTO-DC.

4.1.2 Distribución de tamaños de partícula

Existen diversas formas de definir el diámetro de partícula, siendo una de las más utilizadas el diámetro esférico equivalente y, en particular, el diámetro de volumen de esfera equivalente, d_v , que se define como el diámetro de la esfera que tiene el mismo volumen que la partícula. Los polvos bajo estudio ni presentan un tamaño de partícula homogéneo ni son monodispersos, son parte de una distribución de tamaños que ocurre con distinta frecuencia. Esta distribución se puede representar como una distribución acumulativa o como una distribución de frecuencias o densidades en función de la información que queramos obtener de su representación gráfica. El promedio de una distribución es una medida de la tendencia central que no se ve muy afectada por los valores extremos de la distribución y que puede expresarse como el valor de la media, moda o mediana. Estos valores coinciden en una distribución simétrica [1].

En la **figura 4.2** se presenta la distribución de tamaños de partícula de los polvos en verde CCTO-SC y CCTO-DC. Los dos polvos exhiben una distribución bimodal aunque esta tiene mayor relevancia en el polvo CCTO-SC. Ambos polvos tienen en común el tamaño medio de las partículas pequeñas, $\sim 0.5 \mu\text{m}$, y difieren en el tamaño medio de las partículas grandes; así, mientras en el polvo CCTO-SC el tamaño medio es $\sim 2.75 \mu\text{m}$, en el CCTO-DC es significativamente menor, $\sim 0.96 \mu\text{m}$. Por tanto, en promedio, en el polvo CCTO-DC, las partículas de mayor tamaño son el doble de grandes que las pequeñas, mientras que en el polvo CCTO-SC son cinco veces mayores. Este hecho indica que se ha limitado el crecimiento de partícula y el proceso de molienda es más efectivo en la síntesis con doble calcinación.

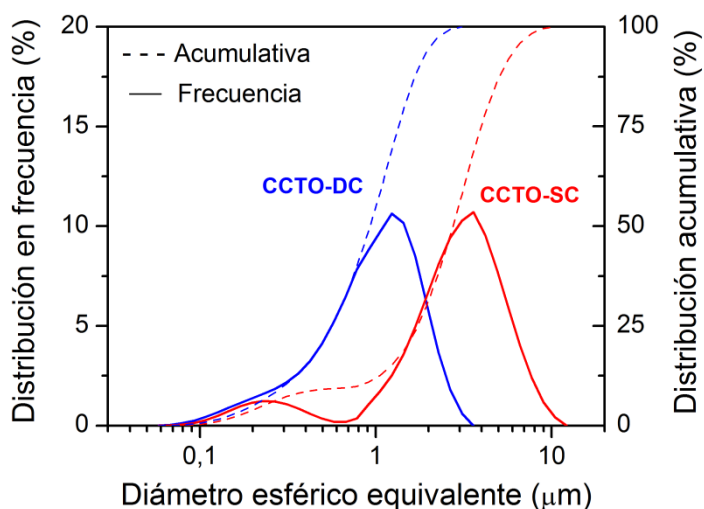


Figura 4.2. Distribución de tamaño de partícula de los polvos en verde CCTO-SC y CCTO-DC.

Estos resultados están en concordancia con el tamaño de partícula observado por MEB-EC y sugieren que el proceso de doble calcinación con una molienda intermedia entre los tratamientos térmicos, puede dar lugar a una mejor homogeneización y una mayor reactividad de los polvos.

4.1.3 Difracción de rayos X

Los difractogramas obtenidos por DRX de los polvos de partida, a temperatura ambiente en el rango 25° - 65° , se muestran en la [figura 4.3](#). En ambos polvos se identifican los picos característicos de la fase perovskita CCTO, de acuerdo con la ficha n° 75-2188 de la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). En el polvo CCTO-SC aparecen, además, picos de difracción minoritarios correspondientes a restos de materias primas sin reaccionar como CuO, ficha n° 45-0937 y TiO_2 ficha n° 21-1276, junto a picos asociados a la fase secundaria CaTiO_3 , ficha n° 42-0423. El CaTiO_3 es una fase estable con estructura perovskita y se forma como producto de la reacción entre el TiO_2 y el CaO [2].

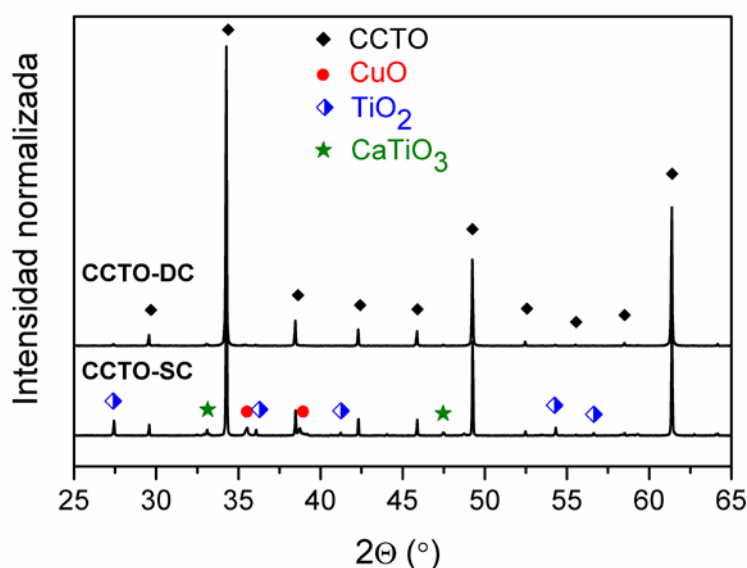


Figura 4.3. Difractogramas correspondientes a los polvos en verde CCTO-SC y CCTO-DC.

A partir de los picos más intensos de la fase CCTO ($2\theta = 34.25^{\circ}$, 49.25° y 61.36°) y empleando la relación de Scherrer [3], se calcularon los tamaños medios de cristalito de ambos materiales, obteniéndose valores de 141 ± 5 y 127 ± 4 nm, para el CCTO-SC y el CCTO-DC, respectivamente. Estos datos reflejan la coherencia de difracción de la red cristalina y la similitud entre ambos valores indica que los dos materiales presentan una

cristalinidad similar, a pesar de sus diferencias en cuanto a tamaño de partícula. En ambos polvos las partículas presentan tensiones internas probablemente producidas durante el proceso de molienda.

Para realizar un análisis más detallado de las fases secundarias presentes en ambos polvos, se representa la intensidad de la señal normalizada en escala logarítmica, [figura 4.4](#), resolviendo el ruido del espectro y provocando un alargamiento de los picos de menor intensidad, que en escala lineal son difíciles de detectar.

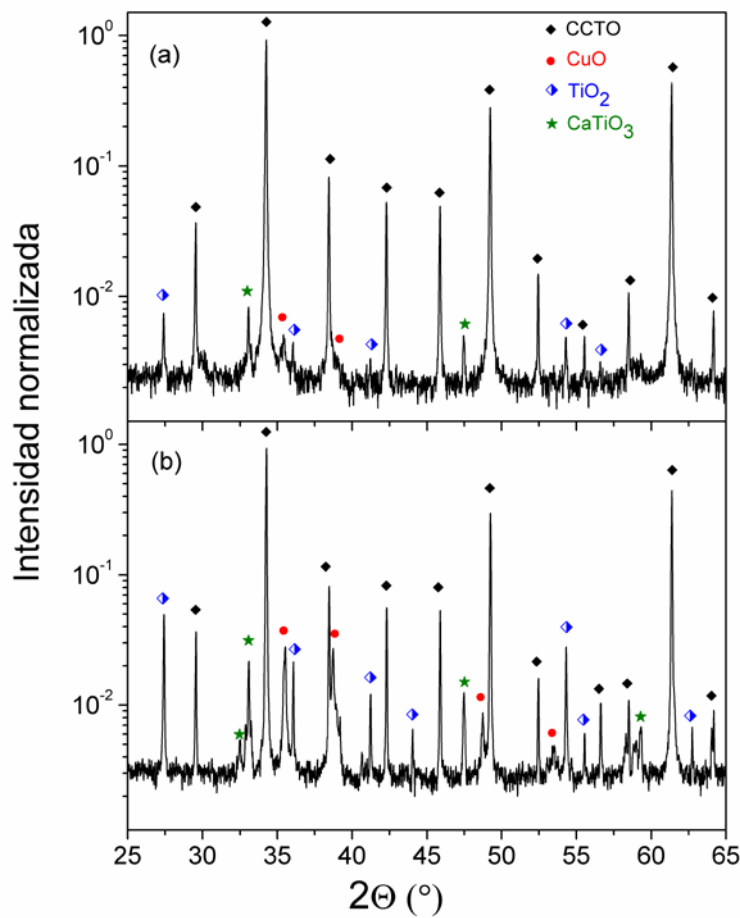


Figura 4.4. Difractograma, en escala logarítmica, correspondientes a los polvos en verde (a) CCTO-DC y (b) CCTO-SC.

Con esta representación de los datos se observa que en el polvo CCTO-DC, [Fig.4.4.a](#), también están presentes restos de materias primas sin reaccionar, TiO_2 rutilo y CuO , así como la fase intermedia CaTiO_3 . El porcentaje de CuO cristalino que no ha

entrado aún en solución sólida se calculó relacionando el área del pico de difracción más intenso de la perovskita CCTO (220), con el área del pico de difracción más intenso de la fase de CuO (002), obteniendo que en el polvo CCTO-SC el porcentaje de CuO sin reaccionar es ~3% mientras que para el CCTO-DC es ~0.5%. Esta diferencia, si bien es cualitativa, se puede asociar a una mejor homogeneización de los polvos de partida por la doble calcinación con la etapa de molienda intermedia. La presencia de materias primas sin reaccionar y de fases secundarias es característica de la reacción en estado sólido para este compuesto y, la proporción de las mismas respecto al compuesto CCTO, es diferente en cada tratamiento de síntesis seguido. Se debe destacar que la doble calcinación reduce tanto los restos de materias primas sin reaccionar, como la presencia de fase intermedia de reacción CaTiO_3 .

4.1.4 Espectroscopía Raman

Para profundizar en el estudio estructural de los polvos de partida, estos se caracterizaron mediante espectroscopía Raman, técnica descrita en la bibliografía como de gran utilidad para distinguir e identificar fases secundarias [4,5]. La teoría de grupos predice que los modos Raman activos en el CCTO están distribuidos según la representación irreducible $2A_g + 2E_g + 4F_g$, aunque de estos ocho modos de vibración estimados, sólo se observan cinco y corresponden a vibraciones del octaedro de TiO_6 , agrupadas en rotaciones del octaedro y deformaciones del enlace Ti-O-Ti, según se detalla en la [tabla 4.1](#) [6]. En la [figura 4.5](#) se observa el esquema de los modos de rotación del octaedro TiO_6 .

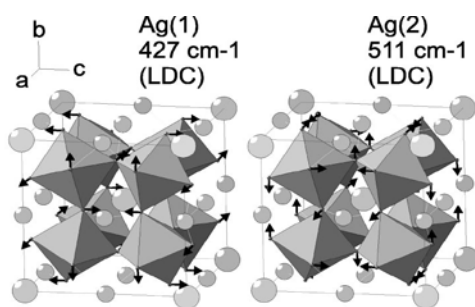


Figura 4.5. Representación esquemática de los modos de rotación del octaedro TiO_6 [6].

Tabla 4.1. Datos característicos de los modos de vibración Raman activos para el CCTO [6].

Modo vibración	Posición (cm^{-1})	Asignación
$A_g(1)$	428	Rotación TiO_6
$A_g(2)$	512	Rotación TiO_6
$E_g(1)$	318	Rotación TiO_6
$E_g(1)$	548	Rotación TiO_6
$F_g(1)$	280	Rotación TiO_6
$F_g(2)$	405	Rotación TiO_6
$F_g(3)$	574	Deformación O-Ti-O <i>antistretching</i>
$F_g(4)$	708	Deformación O-Ti-O <i>stretching</i>

En la [figura 4.6](#) se observan los espectros Raman de los polvos en verde CCTO-SC, [Fig.4.6.a](#) y CCTO-DC, [Fig.4.6.b](#), así como los espectros de los reactivos comerciales Cu_2O , [Fig.4.6.c](#), Cu_xO , [Fig.4.6.d](#), que se obtuvo a partir de Cu_2O comercial parcialmente oxidado y CuO , [Fig.4.6.e](#). Estos espectros se han realizado con el equipo micro Raman, HORIBA Jobin Yvon T64000.

El espectro Raman de los polvos CCTO-SC y CCTO-DC presenta las bandas características descritas para el CCTO en el rango de $150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a los modos de rotación $A_g(1)$, $A_g(2)$ y al modo de deformación $F_g(1)$. Junto a las bandas asociadas al CCTO se observa una banda asociada a vibraciones de óxido de cobre que aparece ligeramente desplazada a menor número de onda de la que correspondería al CuO . El óxido de cobre (II) (CuO), pertenece al grupo espacial de simetría C_{2h}^6 con dos moléculas por celda unidad. Posee nueve modos *zone-center optical phonon* pero sólo tres de ellos son activos en Raman: A_g+2B_g [7]. A temperatura ambiente se corresponden con los modos: A_g (298 cm^{-1}), $B_g(1)$ (345 cm^{-1}) y $B_g(2)$ (632 cm^{-1}) [8]. El Cu_2O tiene estructura cuprita y pertenece al grupo espacial de simetría O_h^4 con dos moléculas por celda unidad. La descripción de sus modos de vibración activos en Raman presenta controversia ya que las reglas de selección sólo permiten uno, F_{2g} (218 cm^{-1}), pero experimentalmente aparecen activos un mayor número de ellos debido a efectos de resonancia Raman [9]. Teniendo esto en cuenta, podemos asignar la banda que aparece a 610 cm^{-1} a una especie intermedia entre Cu_2O y CuO , que hemos denominado Cu_xO . Las bandas Raman del TiO_2 rutilo [10], [tabla 4.2](#), no se han resuelto debido a que se trata de una especie minoritaria cuyas bandas se solapan con las del compuesto CCTO o con

bandas de Cu_xO . La simetría cubica de la fase CaTiO_3 no permite la existencia de modos de vibración Raman.

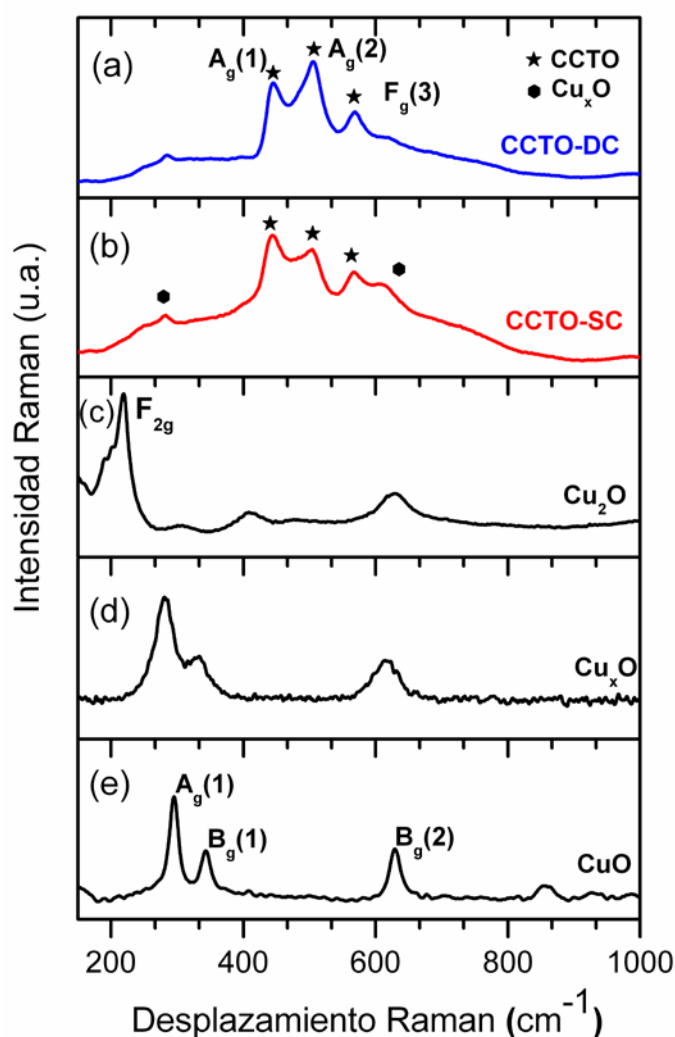


Figura 4.6. Espectros Raman de (a) polvos en verde CCTO-DC (b) polvos en verde CCTO-SC (c) Cu_2O comercial (d) Cu_2O comercial parcialmente oxidado y (e) CuO comercial.

Tabla 4.2. Modos de vibración Raman activos para el TiO_2 rutilo [10].

Modo vibración	Posición (cm^{-1})	Asignación
$\text{B}_g(1)$	142-143	Rotación TiO_6
$\text{A}_g(2)$	237	Rotación TiO_6
Desorden octaedro	447	Rotación TiO_6
$\text{A}_g(1)$	611	Deformación O-Ti-O
$\text{B}_g(1)$	828	Deformación O-Ti-O

En la [figura 4.7](#) se muestran los espectros Raman de los polvos CCTO-DC y CCTO-DC en líneas continuas y, debajo de cada uno de ellos y en líneas discontinuas, las funciones Lorentzianas empleadas en la deconvolución de los espectros. La zona rayada indica el área del pico correspondiente a la fase Cu_xO . Comparando los espectros Raman de los dos tipos de polvos en verde tipo CCTO, se observa como el espectro del polvo CCTO-DC presenta las bandas más definidas y mejor formadas que el polvo CCTO-SC. La intensidad de la banda Cu_xO observada a 630 cm^{-1} es mayor en el polvo CCTO-SC, indicando una mayor cantidad de óxido fuera de la red de la perovskita que en el polvo CCTO-DC, y presenta un hombro a 420 cm^{-1} que puede asociarse a la especie Cu_xO y al TiO_2 rutilo, confirmando los resultados obtenidos de la caracterización mediante DRX.

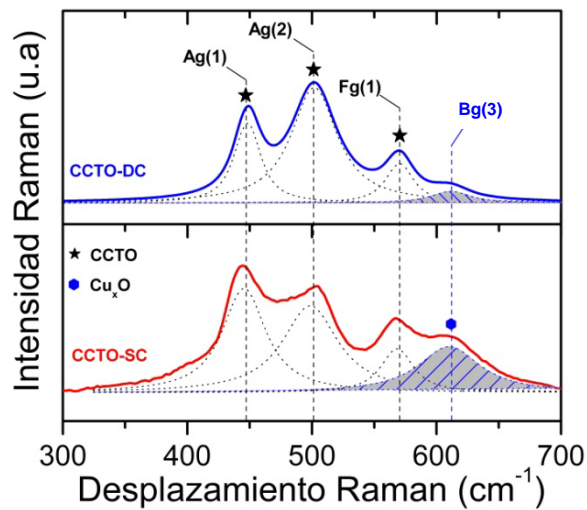


Figura 4.7. Espectros Raman de los polvos en verde CCTO-DC y CCTO-SC. Las líneas discontinuas indican la deconvolución del espectro y la zona rayada el área del pico correspondiente a la fase Cu_xO .

En la [tabla 4.3](#) y [tabla 4.4](#), se detallan los datos característicos de la deconvolución de los espectros Raman de los polvos CCTO-SC y CCTO-DC. El análisis de estos datos indica con claridad que ambos espectros se diferencian tanto en la posición de las bandas Raman como en el área e intensidades relativas de las mismas.

Tabla 4.3. Datos característicos de la deconvolución del espectro Raman del polvo CCTO-SC.

Modo vibración	Posición (cm ⁻¹)	Área
Ag(1)	445.5 ± 0.3	25.9 ± 0.7
Ag(2)	498.6 ± 0.4	27.7 ± 0.8
Fg(1)	568.5 ± 0.5	8.0 ± 0.7
Bg(1)	610.2 ± 0.1	16.3 ± 0.1

Tabla 4.4. Datos característicos de la deconvolución del espectro Raman del polvo CCTO-DC.

Modo vibración	Posición (cm ⁻¹)	Área
Ag(1)	447.6 ± 0.1	14.8 ± 0.7
Ag(2)	505.3 ± 0.4	32.9 ± 1
Fg(1)	570.4 ± 0.9	5.7 ± 0.9
Bg(1)	613.0 ± 5	4.1 ± 1.2

Tanto en el espectro Raman del polvo CCTO-SC como en el del CCTO-DC, los tres modos de vibración bajo estudio del CCTO aparecen desplazados a menor desplazamiento Raman de lo que cabría esperar teóricamente, si bien este efecto es más pronunciado en el polvo CCTO-SC. Esto indica que la constante de fuerza de los enlaces es menor, hecho que puede ser debido a la existencia de tensiones o a falta de estequiometría, que se manifiestan como una relajación de la estructura.

En el polvo CCTO-DC, la relación de intensidades de las bandas Ag (1) y Ag (2) responsables de los modos de rotación del octaedro TiO₆, es similar a la descrita en la literatura para el CCTO cerámico [11], mientras que en el polvo CCTO-SC, la banda más intensa es la Ag (1) y no la Ag (2), indicando que la rotación está favorecida en comparación con las cerámicas densas. Este aspecto resalta la diferencia entre el ordenamiento cristalino en ambos polvos y parece estar correlacionado con una menor incorporación del CuO en la estructura cristalina, de acuerdo con el menor desplazamiento Raman de los polvos CCTO-SC.

4.1.5 Microscopía de Calefacción

El proceso de sinterización se evaluó mediante microscopía de calefacción en el rango de temperaturas de 25-1150 °C en el cual el sistema no sufre descomposición [12].

Una definición general para el proceso de sinterización dada por Randall German [13] es: “Sinterizado es un tratamiento térmico para enlazar partículas en una estructura coherente predominantemente sólida, a través de fenómenos de transporte de masa que casi siempre ocurren en escala atómica. La unión conduce a mejorar la resistencia y disminuir la energía del sistema”. El proceso de sinterización es un proceso irreversible en el que participan muchos factores. Los tres fenómenos básicos que ocurren durante el proceso de sinterización son: la formación de cuellos, la contracción de poros y el crecimiento de granos, y se originan debido a la disminución de la energía libre en las superficies, en las fronteras de grano y en las fases.

Existen varios procesos de sinterización, siendo los principales: a) Sinterización en estado sólido. El fenómeno de sinterización está gobernado por procesos de difusión, pero no hay reacción en estado sólido (excepto cuando hay varias composiciones presentes) ni cambio de composición o estado. Generalmente se inicia a la temperatura de Tammann, que es aproximadamente el 0.55 o 0.60 del punto de fusión del componente. b) Sinterización con fase líquida. En este proceso una pequeña cantidad de líquido favorece el reordenamiento de los granos y produce la densificación a través de un empaquetamiento más eficiente. c) Sinterización por flujo viscoso. Se produce en la densificación de vidrios o materiales amorfos, donde el transporte de materia se realiza por un mecanismo de flujo viscoso. Para que en los materiales policristalinos se produzca la sinterización debe producirse una disminución de la energía libre del sistema. Este hecho, que es la fuerza conductora del sinterizado, puede deberse a diversas causas: Curvatura de las superficies de las partículas, presión aplicada y reacción química [14].

El CCTO se sintetiza por reacción en estado sólido y se consolida según un proceso de sinterización asistida por una fase líquida. La densificación durante la sinterización en fase líquida está controlada por la termodinámica de la fuerza impulsora que minimiza la energía libre interfacial del sistema sólido-líquido-vapor. Este proceso se divide en tres etapas definidas que controlan la velocidad de densificación: (I) reordenamiento, (II)

solución-precipitación y (III) eliminación de los poros o densificación final [14,15]. A continuación se describe cada una de estas etapas en detalle:

(I) Reordenamiento primario: En esta etapa inicial pueden ocurrir una serie de efectos simultáneos como: fusión, mojado, dispersión y redistribución del líquido. Tanto el sólido como el líquido están sujetos al reordenamiento, debido a las fuerzas capilares no equilibradas alrededor de las partículas sólidas. La película líquida entre las partículas actúa de lubricante promoviendo el reordenamiento y disminuyendo la porosidad. La fuerza impulsora para el reordenamiento se debe a una falta de homogeneidad en la presión, producto de las fuerzas capilares y resultado de la distribución del tamaño y forma irregular de las partículas y las propiedades anisotrópicas del material.

(II) Solución-precipitación: A medida que la densificación por reordenamiento disminuye los efectos de solubilidad y de difusión predominan. La solución se refiere a la disolución del sólido en el líquido, mientras que la precipitación se refiere al sólido que se separa del líquido precipitándose después en los granos ya existentes. Ambos procesos ocurren simultáneamente, requieren la solubilidad del sólido en el líquido y están caracterizados por la disolución de los granos pequeños, el crecimiento de los granos y el desarrollo de un esqueleto rígido sólido. La solubilidad del grano y el líquido que lo rodea varían de forma inversamente proporcional con el tamaño de grano y así, el transporte de masa se produce desde los granos pequeños a los granos grandes por difusión a través del líquido, fenómeno conocido como madurado de Ostwald. El proceso de solución-precipitación no solo contribuye al engrosamiento sino también a la densificación vía reacomodo de las formas de los granos, permitiendo que los que están creciendo se empaqueten lo más cerca posible para llenar el espacio.

(III) Eliminación de los poros o densificación final: Esta etapa se inicia una vez que la porosidad se queda aislada. Los poros cerrados contienen especies gaseosas provenientes de la atmósfera durante el proceso de sinterización. Hay varios procesos que pueden ocurrir simultáneamente: el crecimiento y coalescencia de granos y poros, transformación de fases y formación de productos de reacción entre el líquido y el sólido.

Como se ha descrito anteriormente, tanto el polvo CCTO-SC como el polvo CCTO-DC presentan restos de reactivos, identificados como, CuO y TiO₂, así como de la fase intermedia CaTiO₃. De acuerdo con el diagrama de fases del cobre [16], los cationes Cu²⁺

se reducen a Cu^+ a temperaturas mayores de 1000 °C formando una fase líquida a 1065 °C, que favorece el transporte de masa en el material y se reoxida a CuO cuando el sistema se enfría tras la sinterización. Así, el CCTO se sintetiza por medio de una reacción en estado sólido y sinteriza asistido por una fase líquida rica en óxido de cobre [17].

En la [figura 4.8](#) se observan las curvas de contracción frente a la temperatura de los polvos CCTO-SC y CCTO-DC en el rango de temperaturas de 25-1200 °C. Los dos materiales experimentan contracción al aumentar la temperatura, siendo la disminución de área a 1150 °C ~33% en el polvo CCTO-SC y ~39% en el polvo CCTO-DC. A 1100 °C, temperatura a la cual se han sinterizado las muestras caracterizadas en la presente memoria, los dos polvos presentan la misma contracción, ~31%, aunque difieren en la temperatura de inicio y la extensión de las tres etapas principales de la sinterización asistida por fase líquida. Dichas diferencias, se atribuyen a la distinta cantidad y distribución de la fase secundaria rica en óxido de cobre en ambos materiales. Tanto el rango de temperatura en el que se desarrolla cada etapa como la contracción que cada una de ellas lleva asociada, se infieren de los cambios de pendiente que presentan las gráficas al aumentar la temperatura.

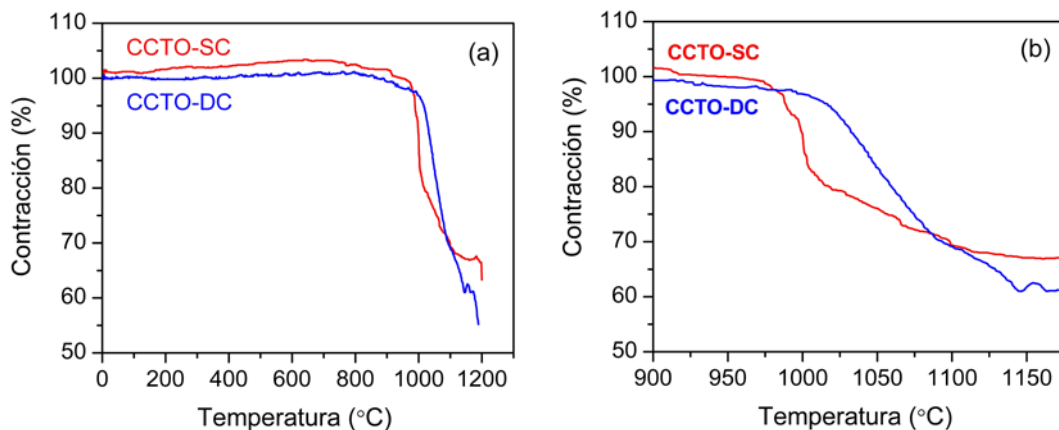


Figura 4.8. Contracción frente a la temperatura de los polvos en verde CCTO-SC y CCTO-DC. (a) Entre 25 y 1200 °C. (b) Ampliación entre 900 y 1175 °C.

En ambos polvos, la primera etapa de la sinterización comienza a temperaturas mayores de 900 °C y en ella tiene lugar la aparición de la fase líquida que actúa como

fuerza impulsora en los fenómenos de la etapa de reordenamiento. La temperatura de formación de líquido de esta fase secundaria no se conoce con exactitud debido a la complejidad que presenta su caracterización. Lu y col. [18], propusieron la existencia de un punto eutéctico a 919 °C en el sistema 83.3CuO-16.7TiO₂ a una $P_{O_2} = 1$ atm. Asumiendo que la temperatura eutéctica de un sistema aumenta cuando la presión parcial de oxígeno disminuye y que la sinterización de las muestras se ha realizado en atmósfera de aire ($P_{O_2} = 0.21$ atm.), la temperatura eutéctica de la fase secundaria debe ser mayor. En los polvos CCTO-SC esta primera etapa se extiende hasta una temperatura ~980 °C y lleva asociada una contracción ~2%, mientras que en los polvos CCTO-DC se desarrolla hasta ~1010 °C y provoca una contracción ~ 4%, Fig. 4.8.b. Estas diferencias son ligeras y pueden estar relacionadas con la variación en la proporción de fase líquida en el material CCTO-DC, si bien no puede ser descartada una diferencia en la composición de dicha fase líquida.

La etapa de solución-precipitación se desarrolla en el intervalo 980-1010 °C en el material CCTO-SC y lleva asociada una contracción del área de ~17%, en contraste con el material CCTO-DC que disminuye su área ~26% en el intervalo de temperatura 1010-1090 °C. En el material CCTO-SC esta etapa tiene lugar en un intervalo de temperatura estrecho debido a la gran cantidad de fase líquida, que provocará un crecimiento exagerado de los granos. El hecho de que este engrosamiento estructural tenga lugar en un intervalo de temperatura estrecho dificultará la eliminación de la porosidad atrapada en el interior de los granos. Por el contrario, el material CCTO-DC presenta menor cantidad de fase secundaria y así, los procesos de solución-precipitación comienzan a una temperatura ligeramente superior y se desarrollan en un rango de temperatura mayor, aspecto que permitirá un mejor control microestructural del material.

La última etapa de la sinterización asistida por fase líquida tiene lugar en el intervalo ~1010-1100 °C en el CCTO-SC, y da lugar a una contracción de ~12%. En el material CCTO-DC a 1100 °C, temperatura de sinterización seleccionada en la presente memoria, la contracción es ~2%, netamente menor como consecuencia de una mejor densificación en la etapa de solución-precipitación para este material.

De este estudio se deduce que tanto la proporción, como el efecto de la fase secundaria rica en óxido de cobre que forma el líquido que asiste la sinterización del

sistema, es diferente en ambos polvos y afecta significativamente al proceso de densificación de los mismos.

4.2 Caracterización estructural y microestructural de las muestras cerámicas

Los polvos se conformaron en forma de disco y se sinterizaron a 1100 °C durante 2, 4, 8, 16 y 32 h, evaluando el efecto del tiempo de residencia a la temperatura de sinterización sobre las propiedades estructurales y microestructurales de los materiales.

Tanto la densidad de las cerámicas CCTO-SC como la de las cerámicas CCTO-DC, es >95% de la densidad teórica, 5.07 g/cm³ [19] para todos los tiempos de sinterización, sin que se modifique significativamente por el efecto del tiempo de residencia a 1100 °C. Del mismo modo, la contracción de las cerámicas es similar en ambos materiales, independientemente del tiempo de sinterización, tomando un valor ~14%. Las pérdidas de peso en ambos materiales son $\leq 0.3\%$ en peso, y fueron muy similares e independientes del tiempo de sinterización, aspecto que indica que no se ha producido una volatilización preferente de ningún elemento durante el proceso de sinterización.

4.2.1 Difracción de Rayos X

En la [figura 4.9](#) se presentan los difractogramas de las cerámicas CCTO-SC ([Fig.4.9.a](#)) y CCTO-DC ([Fig.4.9.b](#)) sinterizadas a 1100 °C durante 2, 4, 8, 16 y 32 h.

En los dos difractogramas se observan los picos de difracción característicos del CCTO según la ficha nº 75-2188 de la base de datos JPCDS. La ausencia de restos de reactivos sin reaccionar o fases secundarias indica que las fases secundarias presentes tras la síntesis del material evolucionan para formar la estructura perovskita.

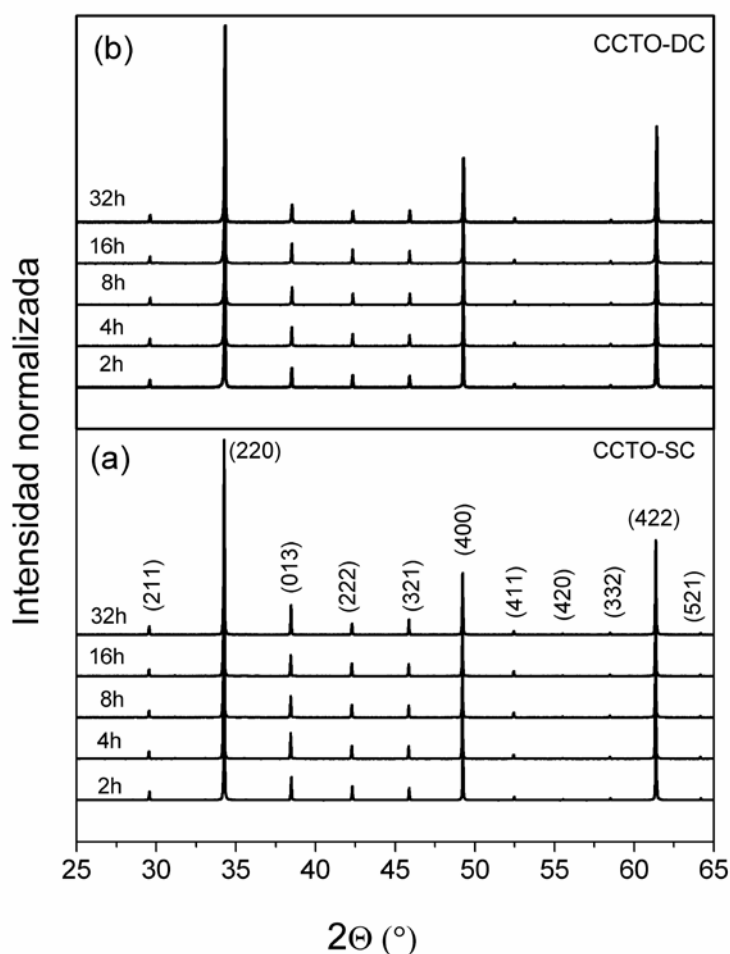


Figura 4.9. Difractogramas correspondientes a las cerámicas sinterizadas a 1100 °C durante 2, 4, 8, 16 y 32 h. (a) CCTO-SC y (b) CCTO-DC.

Con el fin de confirmar la ausencia de fases minoritarias en las cerámicas, se representaron los difractogramas en escala logarítmica resolviendo el ruido de los espectros y evidenciando los posibles picos de difracción que no se detectan en escala lineal.

El análisis de los difractogramas de las cerámicas CCTO-SC, [figura 4.10](#), revela la existencia de picos de difracción asociados a la fase intermedia CaTiO_3 en todos los espectros, si bien para tiempos de sinterización de 32 h dicha fase es prácticamente despreciable y sólo se detectan trazas de la misma. Junto a esta fase aparecen picos de difracción correspondientes a la estructura del CuO a tiempos de sinterización de 2, 4 y 8 h, que para 16 y 32 h no son detectables. Los porcentajes de estas fases secundarias se calcularon relacionando la intensidad máxima de cada una de ellas con la intensidad

máxima de la fase CCTO. A tiempos de 2, 4 y 8 h, existe ~0.3% de CuO y ~0.5% CaTiO_3 ; a 16 h estos porcentajes se consideran prácticamente despreciables.

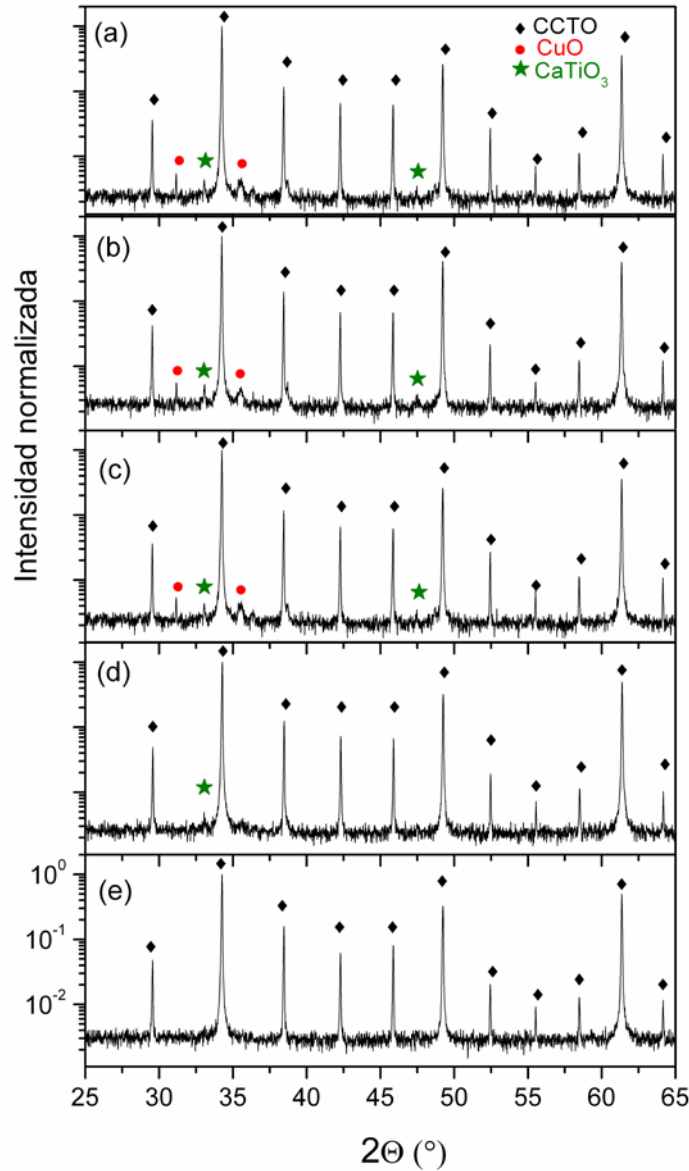


Figura 4.10. Difractogramas, en escala logarítmica, correspondientes a las cerámicas CCTO-SC sinterizadas a 1100 °C durante (a) 2 h (b) 4 h (c) 8 h (d) 16 h y (e) 32 h.

En la [figura 4.11](#), se observa el difractograma en escala logarítmica para las cerámicas CCTO-DC sinterizadas durante diferentes tiempos. No se observan restos de fases secundarias o reactivos sin reaccionar para ningún tiempo de sinterización. Este resultado es indicativo de que la estequiometría de los materiales se alcanza incluso a tiempos cortos de sinterización.

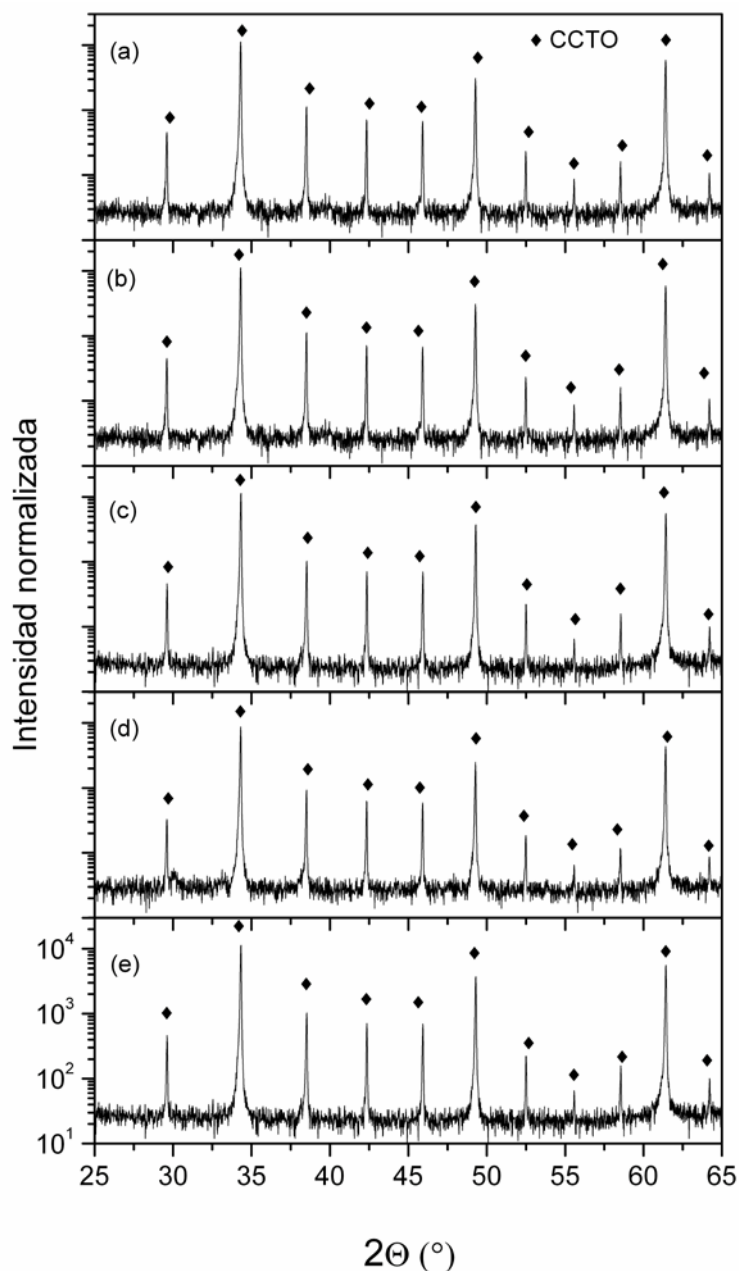


Figura 4.11. Difractogramas, en escala logarítmica, correspondientes a las cerámicas CCTO-DC sinterizadas a 1100 °C durante (a) 2 h (b) 4 h (c) 8 h (d) 16 h y (e) 32 h.

Para profundizar en el estudio estructural, se determinó la evolución del tamaño de cristalito y del parámetro de red con el tiempo de sinterización para ambos materiales, como se observa en la [figura 4.12](#). El tamaño de cristalito, o dominio coherente, se calculó con la aproximación de Scherrer dada la simplicidad de la fórmula, si bien hay que tener en cuenta que es una aproximación muy sencilla, que desprecia la contribución que tienen las imperfecciones o esfuerzos sobre el ensanchamiento de los perfiles y sólo considera una

radiación monocromática. Para el cálculo del parámetro de red se refinaron los difractogramas mediante el programa de simulación estructural *Fullprof*, basado en el método Rietveld.

En la [figura 4.12.a](#) se observa la evolución del tamaño de cristalito, determinado por la fórmula de Scherrer, para las cerámicas CCTO-SC y CCTO-DC en función del tiempo de sinterización. En ambos materiales, al aumentar el tiempo de residencia a 1100°C el tamaño de cristalito disminuye ligeramente, si bien considerando el error de las medidas esta disminución es pequeña y se puede considerar más bien una tendencia. En general en las cerámicas CCTO-DC, tanto el tamaño de cristalito como su evolución con el tiempo de sinterización son menos significativos.

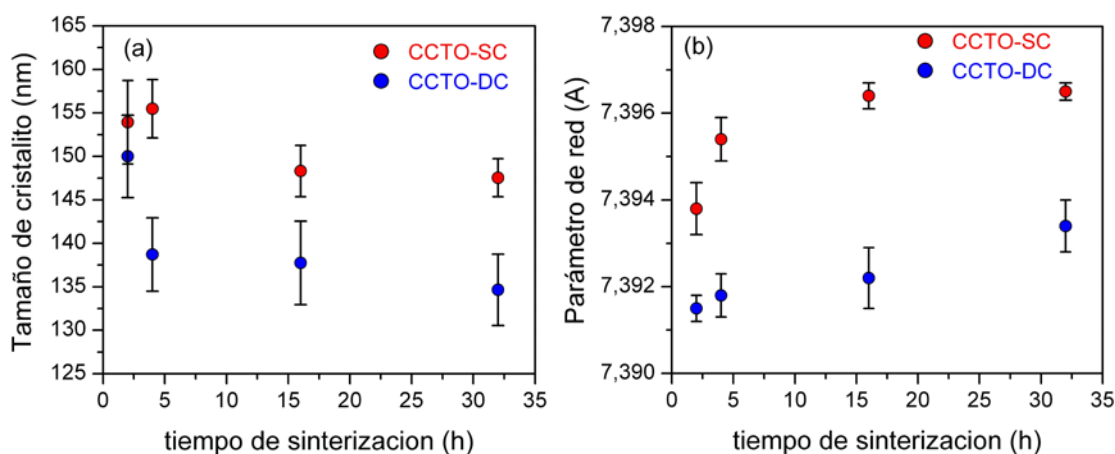


Figura 4.12. (a) Evolución del tamaño de cristalito con el tiempo de sinterización para cerámicas CCTO-SC y CCTO-DC. (b) Evolución del parámetro de red con el tiempo de sinterización para cerámicas CCTO-SC y CCTO-DC.

El parámetro de red evoluciona a mayores valores con el tiempo de sinterización en las cerámicas CCTO-SC y CCTO-DC, [figura 4.12.b](#), si bien los valores que presenta cada material difieren notablemente. Las cerámicas CCTO-SC presentan valores de parámetro de red ligeramente superiores en todo el rango de tiempos de sinterización evaluado, tomando valores desde 7.394 ± 0.0006 hasta 7.395 ± 0.0002 Å, para cerámicas sinterizadas durante 2 y 32 h, respectivamente. En las cerámicas CCTO-DC el parámetro de red toma valores comprendidos entre 7.392 ± 0.0003 Å a tiempos de 2 h y 7.393 ± 0.0006 Å, a 32 h.

Estos datos se encuentran dentro del rango de valores encontrado en la bibliografía que varía entre 7.391 y 7.397 Å [19,20,21].

La diferencia de valores entre los dos materiales puede deberse fundamentalmente a dos factores como son: la presencia de reactivos o fases secundarias que provocan que la fase CCTO sea no-estequiométrica, y la posibilidad de que los cationes de la red se encuentren en diferentes estados de oxidación. Ambos aspectos producirían una distorsión de la red cristalina, que evoluciona con el tiempo de sinterización a medida que el material esté más cerca de su equilibrio termodinámico. El cambio en el estado de oxidación estaría afectado tanto por factores cinéticos como termodinámicos.

4.2.2 Caracterización por MEB-EC y TEM

La evolución de la microestructura con el tiempo de sinterización se estudió mediante MEB-EC, analizándose la composición de la misma por EDS. Para facilitar la identificación de granos y bordes de grano, las muestras se pulieron metalográficamente hasta alcanzar reflexión especular y, posteriormente, se atacaron térmicamente a 950 °C durante 5 minutos, con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/minuto. El tratamiento térmico es uno de los métodos más directos para revelar la microestructura en materiales cerámicos [22]. Se basa en el hecho de que al calentar un sólido policristalino a una temperatura T en presencia de una fase líquida o vapor en equilibrio termodinámico con el sólido, aparecen relieves en los bordes de grano como consecuencia de los mecanismos de difusión y transporte de masa, difusión superficial, difusión en volumen y mecanismos de evaporación-condensación. El tratamiento térmico llevado a cabo en la presente memoria es considerablemente más corto que el propuesto por otros autores para revelar estructuras de dominio en CCTO [23] y se realiza a mayor temperatura que la formación del líquido de la fase rica en CuO que se aloja en el borde de grano, que tiene lugar a 919 °C [18].

Las muestras atacadas térmicamente revelan los bordes de grano, la presencia en su caso de fase secundaria intergranular y una estructura, en el interior de los granos, consistente en la recrystalización de la superficie para formar estructuras tipo dominios. Estas estructuras de dominios atraviesan completamente los granos formando dominios

paralelos con diferente grosor. Debido a esta peculiar morfología, en adelante se denominarán “dominios laminares”.

En la figura 4.13 se evidencia la presencia de regiones de dominios para una muestra CCTO-SC sinterizada durante 16 h, pulida y atacada térmicamente.

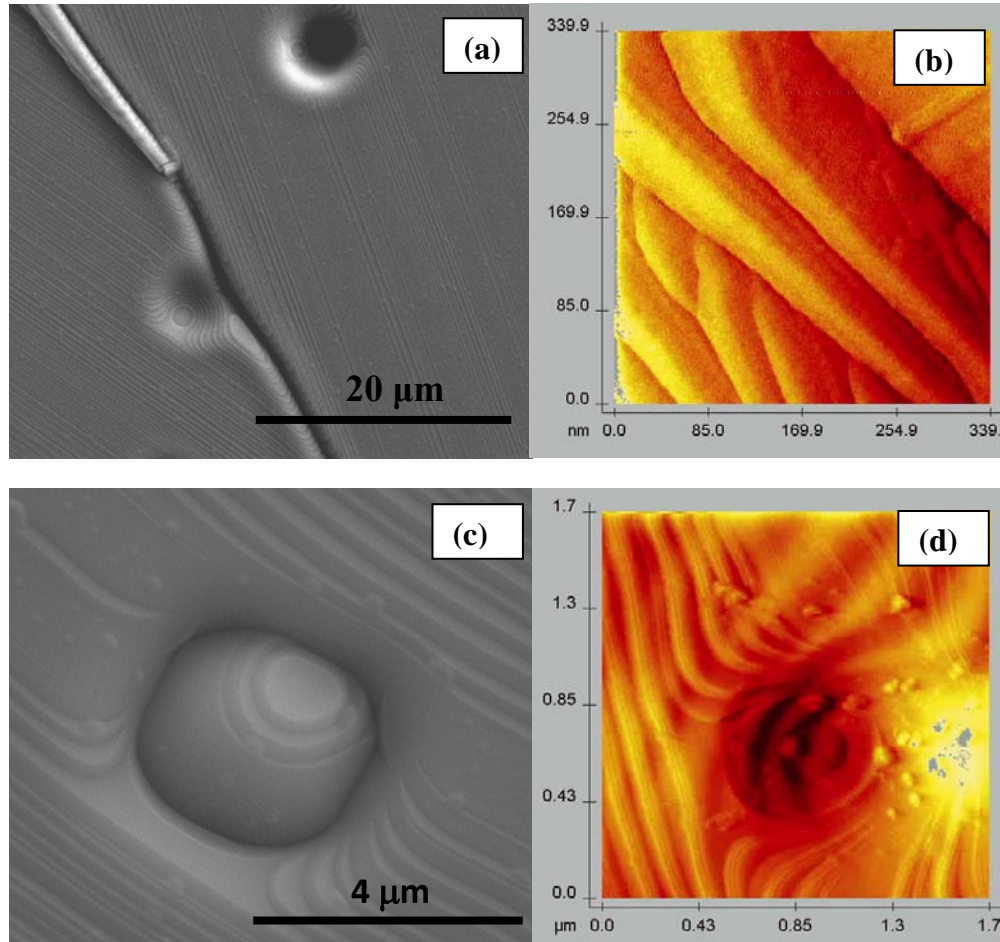


Figura 4.13. CCTO-SC sinterizado 16 h y tratado térmicamente. (a) y (c) Micrografías obtenidas mediante MEB-EC. (b) y (d) Micrografías de MFA correspondientes.

En la figura 4.13.a se muestra la distinta orientación de las capas de dominios en dos granos adyacentes de la cerámica, así como la recrystalización de la fase secundaria intergranular. La Fig.4.13.b muestra la correspondiente imagen de Microscopía de Fuerzas Atómicas (MFA) de los dominios laminados. El grosor de dichos dominios no es constante y tiene una separación que varía entre ~75 y 100 nm, y una rugosidad que oscila entre 6 y 9 nm. En la micrografía MEB-EC, Fig.4.13.c, y su correspondiente imagen de MFA,

Fig.4.13.d, se observa que los dominios laminados no parecen estar afectados por granos de pequeño tamaño atrapados por granos de mayor tamaño o por la porosidad atrapada. Este hecho indica que el tratamiento térmico de revelado de la microestructura juega un papel importante para resaltar este tipo de dominios.

La naturaleza de estos dominios laminares es incierta, pero puede relacionarse con regiones estructuralmente distintas y separadas por paredes de defectos o regiones con desorden catiónico dentro de granos individuales. Wu y col. [24], observaron mediante MET estructuras de dominio similares tanto en cristales individuales como en cerámicas. Algunos autores [23], consideran la presencia de otros tipos de dominios desordenados, como dominios tipo terraza, en muestras cerámicas. Chung y col. [25], observaron mediante MET sobre muestras de CCTO, dominios con una elevada orientación similares a los presentes en la cerámica CCTO-SC, sin embargo, no encontraron un patrón ordenado como el que se muestra en esta memoria. La separación entre capas de dominio observada por MFA es del orden del tamaño de cristalito estimado por DRX. No se puede inferir una correlación entre ambos parámetros, ya que la existencia de dominios laminados no ha podido constatarse para todas las muestras al ser muy dependiente su revelado de la proporción de fase secundaria presente en la microestructura. Las cerámicas CCTO-DC no revelan este comportamiento debido a la menor presencia de fase intergranular susceptible de cristalizar en la superficie.

Para descartar que la aparición de dominios se deba exclusivamente a efectos del tratamiento térmico y no a la microestructura intrínseca del material, las cerámicas se molidieron con el fin de observar el tamaño y la morfología de las partículas resultantes. La molienda se realizó durante 5 minutos, empleando un molino de nylon en seco con bolas de zircona estabilizada con ytria de 2 mm de diámetro. El aspecto de las cerámicas molidas se presenta en la [figura 4.14](#). En la micrografía se observan las partículas de polvo con la típica superficie de fractura de los sólidos frágiles, como cabría esperar en un material cerámico, con partículas en el rango de $\sim 0.5\text{-}1\ \mu\text{m}$. Adicionalmente se observan partículas pequeñas con espesores $<100\ \text{nm}$ y morfología laminar, en consonancia con el espesor observado por MFA en los dominios de interior de grano. Este aspecto es sorprendente y no permite descartar la existencia de defectos estructurales en el material cerámico. La naturaleza y origen de dichos defectos no se ha tratado en este trabajo ya que requeriría un estudio sistemático de muestras en MET.

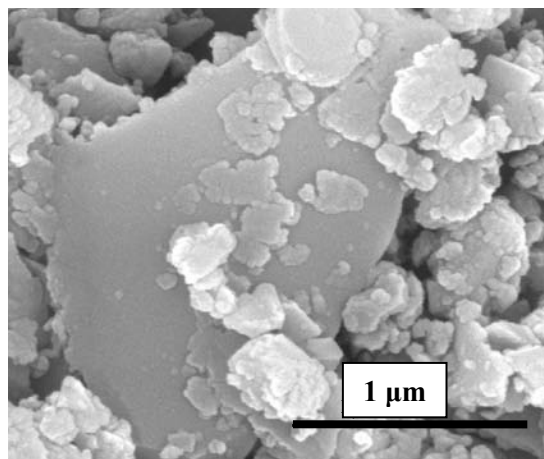


Figura 4.14. Micrografía obtenida por MEB-EC de una cerámica CCTO-SC sinterizada durante 16 h y molturada en molino de nylon.

En la [figura 4.15](#) se observa la microestructura de las cerámicas CCTO-SC sinterizadas a diferentes tiempos, obtenida mediante MEB-EC. La microestructura del material densificado es de carácter bimodal y fuertemente dependiente con el tiempo de sinterización. A tiempos de sinterización cortos, 2 h, la bimodalidad en el tamaño medio de grano es muy marcada, [Fig.4.15.a](#). Se evidencian regiones con crecimiento exagerado, 80 μm , y porosidad atrapada en el interior de los granos, junto con regiones de granos de 2-4 μm . En los bordes de grano se produce la recrystalización en superficie de la fase secundaria, que está presente entre los granos de crecimiento exagerado y las regiones de grano pequeño, [Fig.4.15.b](#). Al aumentar el tiempo de sinterización las regiones de grano pequeño desaparecen alcanzándose prácticamente a 16 h la microestructura final, con una generalización del crecimiento exagerado, [Fig.4.15.d](#), y un tamaño de grano medio $\sim 200 \mu\text{m}$, [Fig.4.15.c](#). Esta evolución microestructural provoca una paulatina disminución de la fase intergranular debido al proceso de engrosamiento de los granos, dando lugar a una mejor distribución de la fase secundaria entre los granos y una disminución considerable de su espesor.

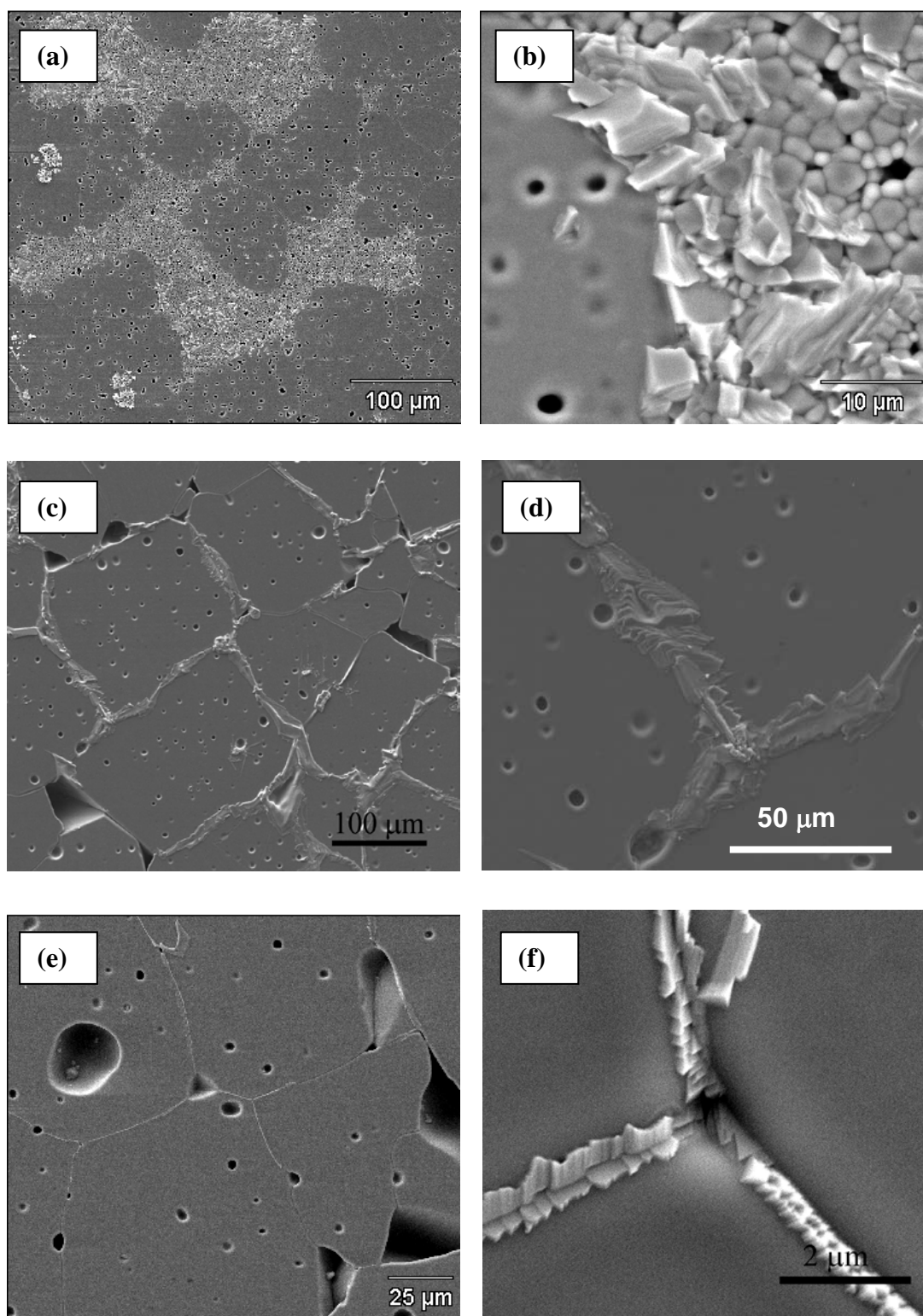


Figura 4.15. Micrografía obtenida por MEB-EC de una cerámica CCTO-SC sinterizada durante (a) y (b) 2 h (c) y (d) 16h (e) y (f) 32 h.

Para tiempos de sinterización mayores la microestructura sigue evolucionando hasta alcanzar bordes de grano rectos, indicativo de que el transporte de masa entre los granos ha finalizado, [Fig.4.15.e](#) y [Fig.4.15.f](#). La fase intergranular aparece mejor distribuida entre los bordes de granos y presenta un espesor < 400 nm.

La bimodalidad en el tamaño de grano es muy pronunciada en los materiales CCTO-SC para tiempos de sinterización cortos, debido a una presencia importante de fase líquida provocada por una incompleta formación de CCTO durante el proceso de síntesis por reacción en estado sólido. Durante la etapa de sinterización se forma una fase líquida responsable del crecimiento exagerado de los granos, si bien, la falta de homogeneidad en la distribución de dicha fase secundaria impide que el crecimiento exagerado se produzca de forma generalizada, reforzando el efecto bimodal. El crecimiento exagerado de grano se produce de forma rápida, como se constata por la abundante porosidad atrapada en el interior de los granos. Al aumentar el tiempo de sinterización, el carácter bimodal del tamaño de grano tiende a desaparecer y los granos presentan unas dimensiones más homogéneas con tamaños de grano elevados. Las observaciones anteriores indican que la disminución de la fase secundaria se produce por una incorporación gradual a la fase perovskita de CCTO.

Tras la sinterización, las diferencias observadas en densidad aparente y pérdida de peso para las muestras son despreciables. Este aspecto descarta que la disminución del espesor de la fase intergranular se deba a la evaporación de cationes desde la fase líquida, ya que la evaporación de un elemento implicaría también una pérdida de densidad. No se descarta que pueda tener lugar una ligera evaporación de cationes desde dicha fase líquida, pero la misma no resulta significativa. En la [tabla 4.5](#), se muestran los resultados del análisis EDS sobre distintas zonas representativas de una muestra CCTO-SC sinterizada durante 2 h, detallándose la composición de los granos grandes, granos pequeños y del borde de grano. Del análisis de estos datos se infiere que tanto los granos grandes como los pequeños son ricos en TiO_2 y deficientes en cobre y calcio, respecto a la relación composicional teórica del CCTO. El análisis composicional de la fase intergranular recristalizada en superficie tras el tratamiento térmico, indica que está compuesta por un 96% de óxido de cobre y un 4% de óxido de titanio.

Tabla 4.5. Microanálisis por EDS en % de compuesto de las distintas zonas representativas para la cerámica CCTO-SC sinterizadas durante 2 h.

Zona analizada	CaO	TiO ₂	CuO
Relación estequiométrica CCTO	12.5	50	37.5
Grano grande	8.7	55.1	36.1
Grano pequeño	8.0	55.0	37.0
Borde de grano grande	-	3.9	96.1

En la [tabla 4.6](#) se muestra el análisis EDS para una cerámica CCTO-SC sinterizada durante 32 h. Los datos del análisis revelan que los granos son deficientes en CaO, si bien la composición se acerca más a la estequiométrica que en la cerámica sinterizada 2 h. Cabe destacar que el análisis EDS puede ser un promedio de lo que ocurre en el grano y borde de grano, debido a que se hace en muestra en volumen y puede recoger información de fase intergranular en regiones más profundas de la muestra. El análisis EDS seguido no ha empleado patrones, aspecto por el cual no se puede tomar en términos absolutos y representa una tendencia composicional entre muestras evaluadas bajo las mismas condiciones analíticas.

Tabla 4.6. Microanálisis por EDS en % de compuesto para la cerámica CCTO-SC sinterizadas durante 32 h.

Zona analizada	CaO	TiO ₂	CuO
Relación estequiométrica CCTO	12.5	50	37.5
Grano grande	8.7	54.5	37

La presencia de la fase intergranular recrystalizada rica en cobre se corroboró realizando DRX sobre una cerámica CCTO-SC sinterizada durante 16 h y tratada térmicamente, [figura 4.16](#). El espectro se obtuvo realizando un barrido lento en un rango 2 Θ entre 33-40°, por ser la zona donde aparecen los picos de difracción más intensos tanto de la fase CCTO como del CuO.

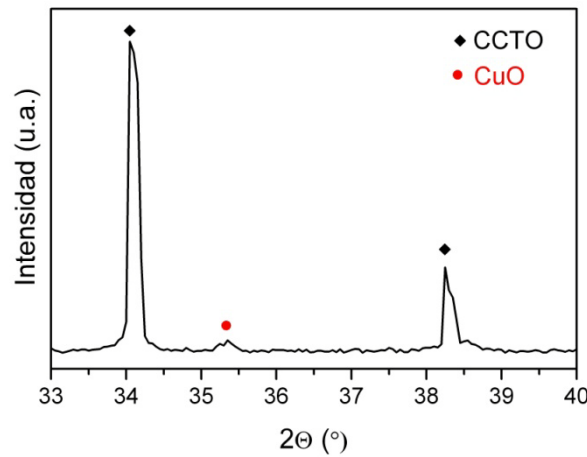


Figura 4.16. Difractograma de una cerámica CCTO-SC sinterizada durante 16 h y tratada térmicamente.

Cuando el sistema se enfría después de la sinterización, los cationes de cobre se reoxidan a Cu^{2+} formándose una fase secundaria intergranular, cuyo espesor disminuye al aumentar el tiempo de sinterización. Este hecho podría explicarse según varios razonamientos:

- Al aumentar del tiempo de sinterización la fase secundaria intergranular se incorpora en el interior de los granos, debido a mecanismos de difusión y transporte de masa.
- Cuanto mayor es el tiempo de residencia del sistema a 1100 °C mayor cantidad de cobre puede ser evaporada del sistema.

Parece por tanto posible que la presencia de la fase de CuO se deba a que el sistema no ha alcanzado el equilibrio, existiendo restos de óxidos que no se han incorporado en solución sólida y que forman la fase secundaria que luego desaparece. Hay que tener en cuenta que las muestras han sido tratadas térmicamente a 950 °C durante 5 minutos para revelar la microestructura en superficie. Esta temperatura se elige de manera estándar como aproximadamente un 10% menos de la temperatura de sinterización. A esta temperatura la fase intergranular se encuentra recrystalizada, ya que la temperatura de formación de líquido para dicha composición es menor, 919 °C [18].

La evolución microestructural de las cerámicas CCTO-DC con el tiempo de sinterización es diferente a la descrita para las cerámicas CCTO-SC, como se muestra en la [figura 4.17](#). A tiempos cortos de sinterización, 2 h, los granos presentan una distribución de

tamaño de grano medio de tipo bimodal, con granos grandes en un rango entre 10 y 20 μm , Fig.4.17.a, junto a granos de menor tamaño, $\sim 2\text{-}4\text{ }\mu\text{m}$, Fig.4.17.b, separados por fase intergranular con un espesor de $\sim 1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$. Al aumentar el tiempo de sinterización la bimodalidad del material disminuye, debido al crecimiento de los granos pequeños que alcanzan un tamaño similar al de los granos grandes a tiempos de sinterización de 2 h. De este modo, el tamaño de grano medio a 32 h es $\sim 15\text{ }\mu\text{m}$, Fig.4.17.c. El espesor de la fase intergranular se determinó midiendo al menos 30 fronteras de granos en diferentes regiones de la muestra. El espesor de la fase intergranular es $< 10\text{ nm}$ para la muestra CCTO-DC sinterizada 32 h, siendo prácticamente dos órdenes de magnitud menor que el observado en las cerámicas CCTO-SC sinterizadas durante 32 h, Fig.4.17.d.

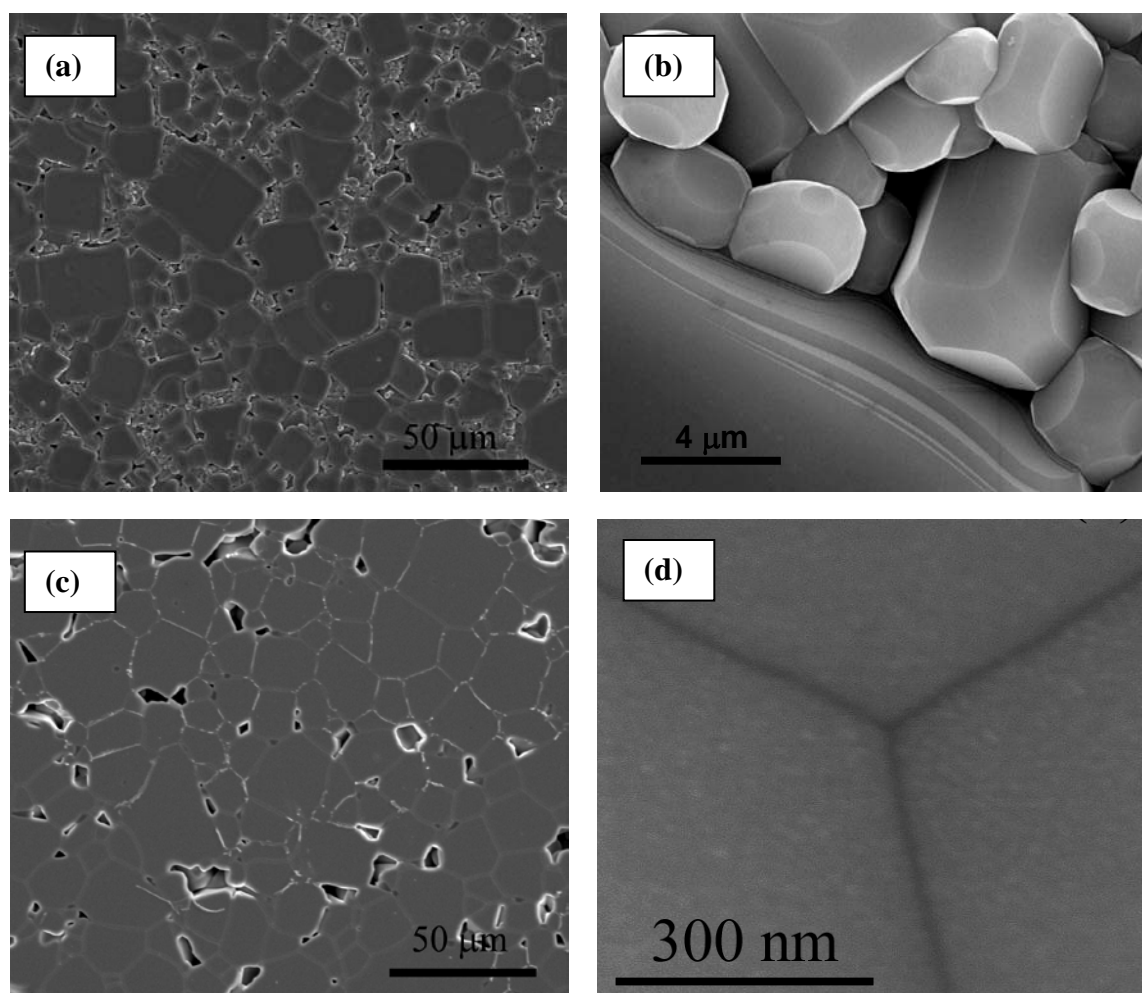


Figura 4.17 Micrografías obtenidas mediante MEB-EC para cerámicas CCTO-DC sinterizadas durante (a) y (b) 2 h (c) y (d) 32 h.

Las cerámicas CCTO-DC presentan menor cantidad de fase líquida recrystalizada en el borde de grano, hecho que puede atribuirse a la menor cantidad de CuO libre en los polvos en verde. Al existir menor cantidad de fase secundaria rica en cobre, el grano crece de forma más controlada, como se deducía de los ensayos de sinterización no isoterma realizados por microscopía de calefacción. La microestructura de las muestras CCTO-DC presenta un tamaño de grano más homogéneo, se minimiza la porosidad atrapada en el interior de los granos y los bordes de grano exhiben menor cantidad de fase intergranular.

Para estudiar con mayor detalle la microestructura de las cerámicas CCTO-DC, se realizaron análisis EDS sobre muestras sinterizadas durante 2 y 32 h. En la [figura 4.18.a](#) se presentan la microestructura de una muestra CCTO-DC sinterizada durante 2 h y la zona en la cual se han realizado los análisis EDS.

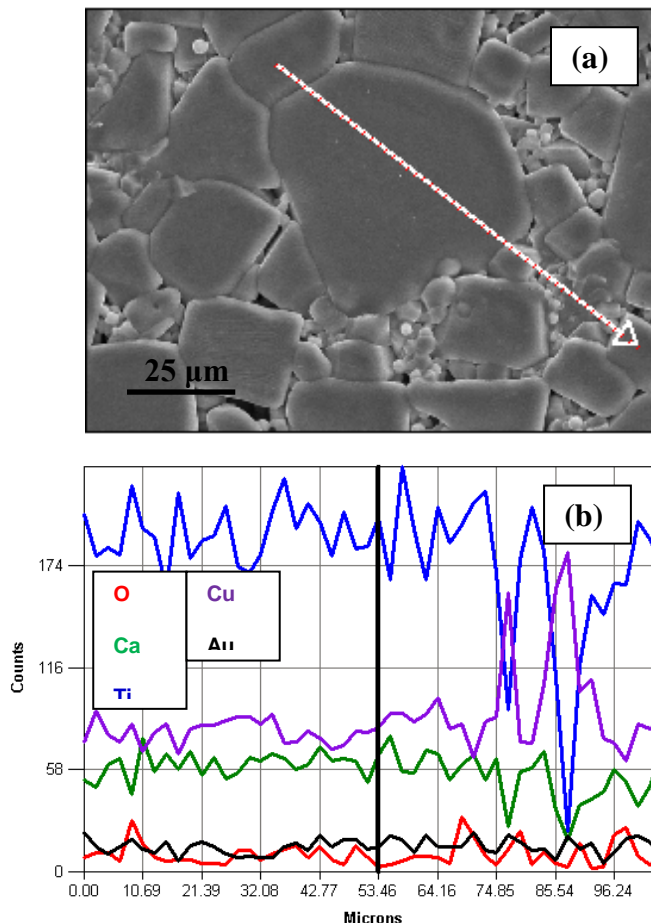


Figura 4.18. (a) Micrografía obtenida mediante MEB-EC de una cerámica CCTO-DC sinterizada durante 2 h; la flecha señala la dirección y sentido en que se han realizado los análisis EDS. (b) Análisis elemental de la flecha trazada en la micrografía de la figura 4.18.a.

En la **figura 4.18.b** se observa el análisis elemental realizado sobre la región señalada con una flecha en la micrografía anterior. El eje x indica la posición de la flecha a la que corresponden los perfiles elementales. De este modo, cotejando la posición de la flecha con la apariencia de la micrografía podemos relacionar una composición atómica con una región microestructural. La intensidad de señal debida a los átomos de Ca, O, Cu y Ti permanece prácticamente constante, incluso al atravesar los bordes de grano, siendo los cationes Ti y Cu los que presentan mayor variación. Al caracterizar la región de granos pequeños en la cual hay mayor presencia de fase secundaria, se observa una marcada disminución de la señal correspondiente al átomo de Ti y un gran aumento de la línea correspondiente al átomo de Cu. La línea de Au, corresponde al electrodo depositado por sputtering para caracterizar las muestras por MEB-EC.

En la **tabla 4.7**, se detallan los datos del análisis cuantitativo EDS en % del óxido correspondiente al catión analizado, para la cerámica CCTO-DC sinterizada durante 2 h. Al igual que ocurría en la cerámica CCTO-SC, la cantidad de CaO y CuO es menor que la relación estequiométrica a la vez que se observa un exceso de TiO₂.

Tabla 4.7. Microanálisis por EDS en % del óxido correspondiente al catión analizado para la cerámica CCTO-DC sinterizada durante 2 h.

Zona analizada	CaO	TiO ₂	CuO
Relación estequiométrica CCTO	12.5	50	37.5
Punto 1	9.0	55.0	36.1
Punto 2	8.8	54.9	36.3
Punto 3	8.8	54.8	36.5
Punto 4	9.4	55.5	35.1
Punto 5	8.5	54.7	36.8
Media	8.9	55.0	36.2
Desviación estándar	0.3	0.3	0.7

En la **figura 4.19** se detalla el análisis composicional para la cerámica CCTO-DC sinterizada durante 32 h. En el estudio de la muestra sinterizada durante 2 h se ha observado que los granos de CCTO son deficientes en CaO, hecho que se mantiene en las muestras sinterizadas durante 32 h en las que se evidencian algunos puntos triples (muy escasos dentro de la microestructura general de la cerámica) ricos en dicho óxido,

Fig.4.19.a. Al analizar la composición elemental a lo largo de varios granos, **Fig.4.19.b,** se observa como la proporción de los distintos elementos permanece prácticamente constante, incluso en la zona de borde de grano, **Fig.4.19.c.** De esta forma se confirma que a 32 h, la microestructura es más homogénea y la fase intergranular de menor espesor que a 2 h, dificultando su detección.

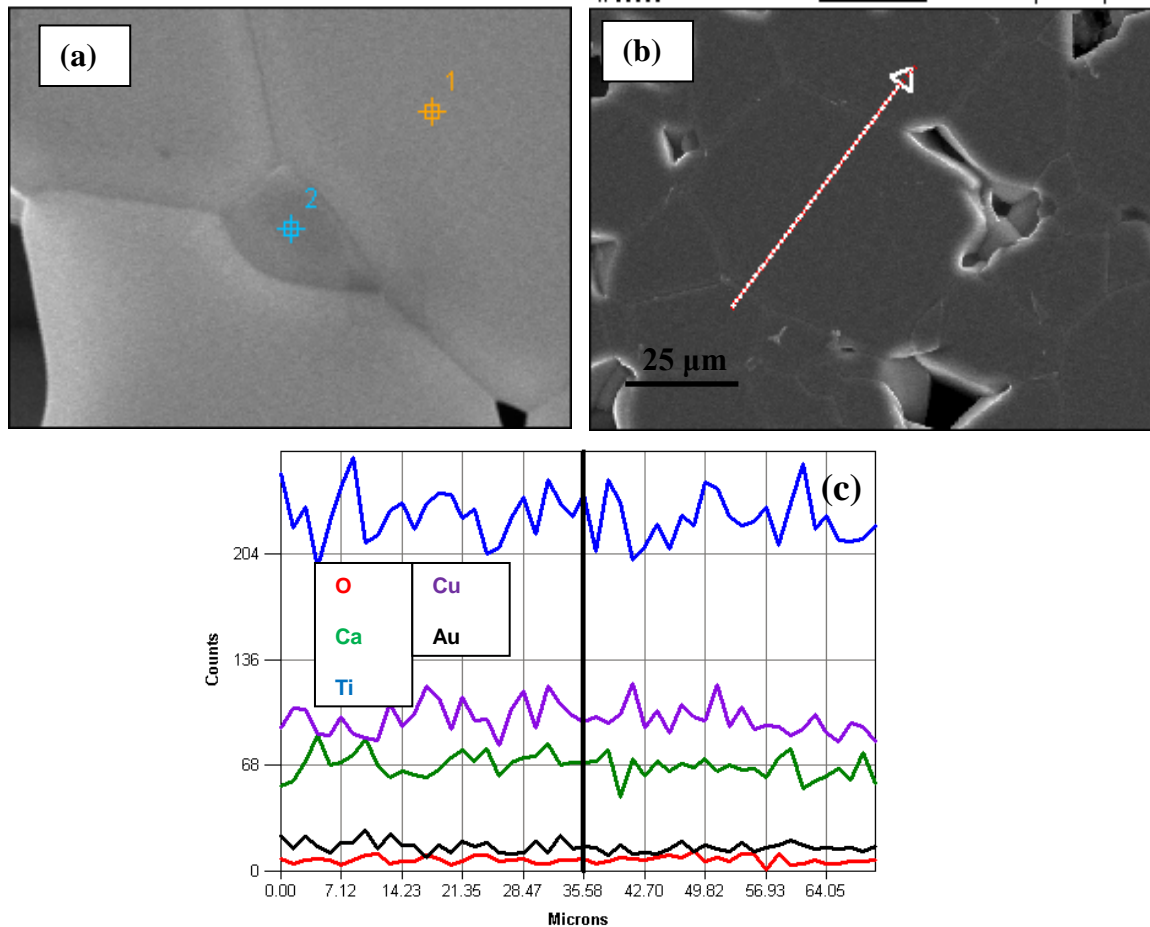


Figura 4.19. Micrografías obtenida mediante MEB-EC de la cerámica CCTO-DC sinterizada durante 32 h: (a) punto triple con composición rica en CaO y (b) la flecha señala la dirección y sentido en que se han realizando análisis EDS. (c) Análisis elemental de la flecha trazada en la micrografía de la figura 4.19.b.

En la **tabla 4.8,** se detallan los datos del análisis cuantitativo EDS en % del óxido correspondiente al catión analizado, para la cerámica CCTO-DC sinterizada 32 h. El

estudio refleja que los granos de CCTO-DC son ligeramente defectuosos en CuO y algo deficientes en CaO, punto 1, mientras que los puntos triples son ricos en CaO, punto 2.

Tabla 4.8. Microanálisis por EDS en % del óxido correspondiente al catión analizado para la cerámica CCTO-DC sinterizada durante 32 h.

Zona analizada	CaO	TiO ₂	CuO
Relación estequiométrica CCTO	12.5	50	37.5
Punto 1	8.7	53.7	37.7
Punto 2	58.6	26.3	14.8

Con el fin de contrastar los resultados obtenidos mediante el análisis EDS para las cerámicas CCTO-DC sinterizadas durante 2 y 32 h, estas se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Transmisión, MET, realizándose un microanálisis elemental de los granos individuales. Este estudio revela de forma más precisa la composición del material ya que considera granos separados y se minimizan los efectos de medida del material en volumen.

En la [figura 4.20](#), se presentan las micrografías obtenidas mediante MET para una cerámica sinterizada durante 2 h.

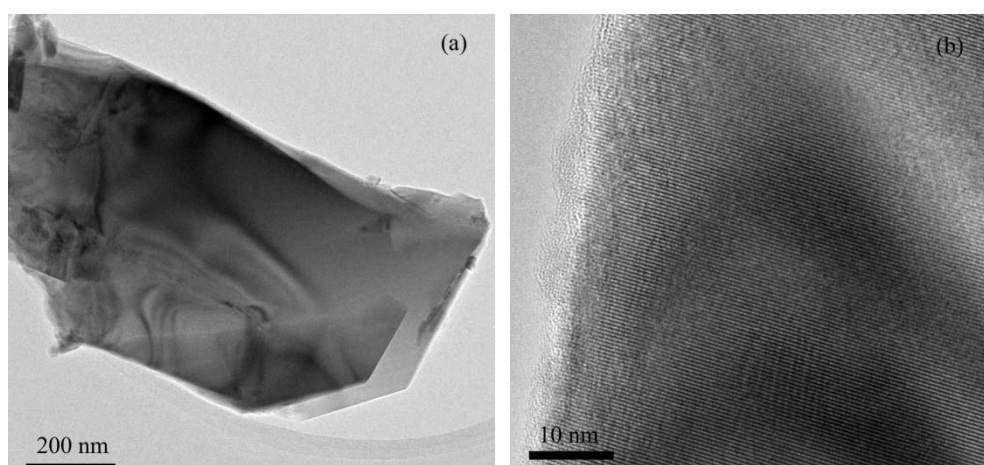


Figura 4.20. Micrografía obtenida mediante MET de granos de una cerámica CCTO-DC sinterizada durante 2 h.

Las partículas cerámicas, ligeramente solapadas, poseen geometría tipo poliedro con una longitud $\sim 1 \mu\text{m}$ y espesor nanométrico, [figura 4.20.a](#). El detalle de la microestructura de una partícula, [figura 4.20.b](#), revela la presencia de una zona difusa en el borde de la partícula, correspondiente al borde del cristal, $\sim 5 \text{ nm}$, que puede estar provocada bien por la preparación de la muestra (molienda y dispersión en etanol absoluto) o por la exposición de la muestra al vacío de la cámara del microscopio. Además, en la micrografía se observa el espaciado interplanar del cristal, a partir del cual se ha estimado el parámetro de red de la celda cristalina, $\sim 7.3 \text{ \AA}$, en concordancia con el parámetro de red calculado a partir del refinamiento de los difractogramas de rayos X. La media del porcentaje elemental, obtenida tras el análisis de diversos fragmentos cristalinos para las cerámicas CCTO-DC sinterizadas durante 2 h, [tabla 4.9](#), indica que los granos de CCTO analizados no son estequiométricos, reflejándose además una fluctuación composicional como indican los altos valores de desviación estándar.

Tabla 4.9. Análisis elemental realizado sobre los granos observados por MET para una cerámica CCTO-DC sinterizada durante 2 h. Los resultados se expresan en % del óxido correspondiente.

	CaO	TiO ₂	CuO
<i>Espectro 1</i>	13.0	52.2	34.8
<i>Espectro 2</i>	16.3	50.9	32.8
<i>Espectro 3</i>	10.6	56.4	33.0
<i>Espectro 4</i>	13.3	46.6	40.2
<i>Espectro 5</i>	20.1	38.6	41.3
<i>Espectro 6</i>	32.40	39.7	27.9
<i>Espectro 7</i>	20.1	47.4	32.5
Media	18.0	47.4	34.7
<i>Desviación estándar</i>	7.3	6.5	4.7
<i>Relación estequiométrica</i>	12.5	50	37.5

En las [figura 4.21](#) y [tabla 4.10](#) se observan las micrografías obtenidas por MET para las cerámicas CCTO-DC sinterizadas durante 32 h, así como su análisis elemental. En estas micrografías se observa como el espesor de la zona difusa es algo mayor al observado en la cerámica sinterizada 2 h, no apreciándose diferencia en el parámetro de red, $\sim 7.3 \text{ \AA}$.

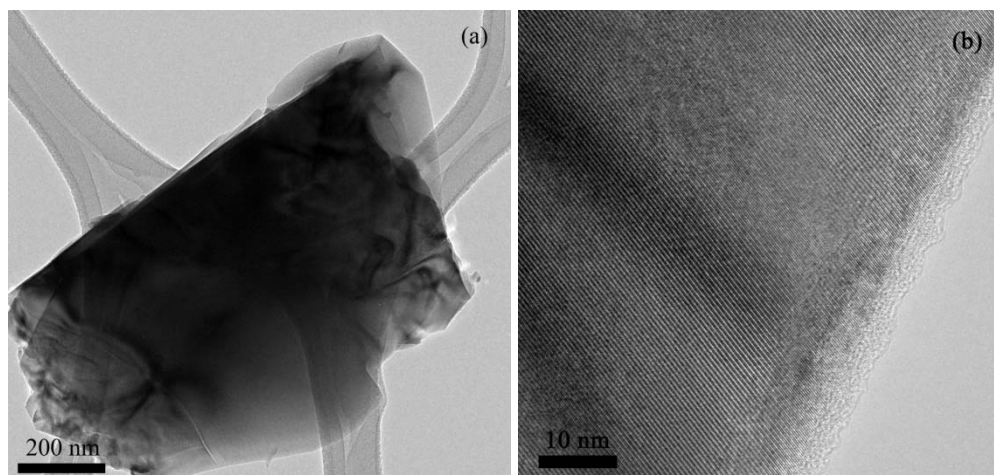


Figura 4.21. Micrografía obtenida mediante MET de granos de una cerámica CCTO-DC sinterizada durante 32 h.

Tabla 4.10. Análisis elemental realizado sobre los granos observados por MET para una cerámica CCTO-DC sinterizada durante 32 h. Los resultados se expresan en % del óxido correspondiente.

	CaO	TiO ₂	CuO
<i>Espectro 1</i>	12.6	50.2	37.3
<i>Espectro 2</i>	13.2	50.7	36.2
<i>Espectro 3</i>	14.0	50.5	35.6
<i>Espectro 4</i>	11.8	50.7	37.5
<i>Espectro 5</i>	12.7	54.1	33.1
<i>Espectro 6</i>	13.2	49.5	37.3
<i>Espectro 7</i>	13.0	49.5	37.6
<i>Media</i>	12.9	50.7	36.4
<i>Desviación estándar</i>	0.7	1.6	1.6
<i>Relación estequiométrica</i>	12.5	50	37.5

Los valores medios y la desviación estándar de la [tabla 4.10](#) indican que los granos de CCTO sinterizados durante 32 h son estequiométricos y presentan una mayor homogeneidad composicional, corroborando, junto con los datos correspondientes a cerámicas sinterizadas 2 h, la información extraída de las micrografías de MEB-EC.

Para comparar la evolución microestructural de las cerámicas CCTO-SC y CCTO-DC sinterizadas a tiempos comprendidos entre 2 y 32 h, se representó el tamaño medio de grano de ambos materiales frente al tiempo de sinterización, Fig.4.22.

En las cerámicas CCTO-SC, a tiempos cortos de sinterización, no se ha podido estimar un tamaño medio de grano debido a la marcada bimodalidad del material, y su evolución microestructural se ha dividido en tamaño medio de grano pequeño, 3-5 μm y de tamaño medio de grano grande, 75-200 μm . Al aumentar el tiempo de sinterización por encima de 8 h los granos pequeños tienden a desaparecer y con ellos la bimodalidad, mientras que los granos grandes presentan su evolución más significativa a tiempos cortos. A 16 h, el tamaño de grano medio de la cerámica es $\sim 200 \mu\text{m}$.

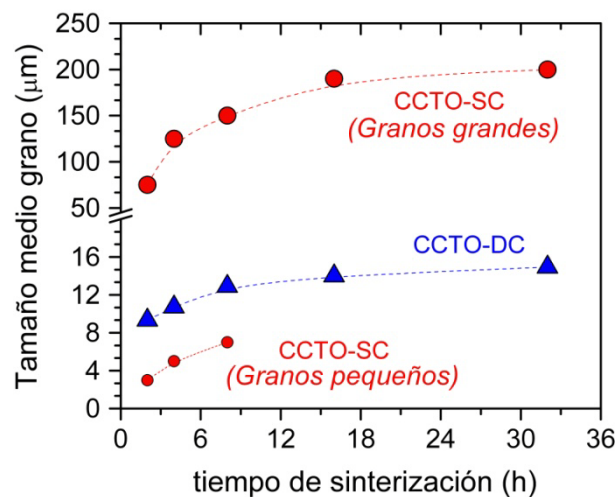


Figura 4.22. Evolución del tamaño de grano de las cerámicas CCTO-SC y CCTO-DC con el tiempo de sinterización.

En las cerámicas CCTO-DC la tendencia de crecimiento de grano con el tiempo de sinterización es similar aunque un orden de magnitud inferior en tamaños, debido a que el crecimiento de grano exagerado está inhibido al estar limitada la fase líquida que asiste la sinterización. Así, en las cerámicas CCTO-DC, el tamaño medio de grano evoluciona desde 9 μm a tiempos de sinterización de 2 h, hasta 15 μm a 32 h. La tasa de crecimiento de grano es alta a tiempos cortos de sinterización y disminuye fuertemente a partir de 8 h, cuando la bimodalidad en el tamaño de grano prácticamente desaparece.

Tras caracterizar microestructural y estructuralmente los materiales CCTO-SC y CCTO-DC, se deduce que el CCTO-DC es más homogéneo composicional y estructuralmente, con menor presencia de restos de materias primas sin reaccionar y/o fases intermedias en los polvos de síntesis y por ello, es la ruta sintética más adecuada para sintetizar CCTO cerámico. Así, de aquí en adelante se continuará el estudio estructural con el material CCTO-DC.

4.2.3 Caracterización por Espectroscopía Raman

En la [figura 4.23](#) se muestran los espectros Raman para las cerámicas CCTO-DC sinterizadas a distintos tiempos, medidos en aire y temperatura ambiente, en un rango de número de onda de 300 a 700 cm^{-1} . Estos espectros se han realizado con el equipo micro Raman, HORIBA Jobin Yvon T64000.

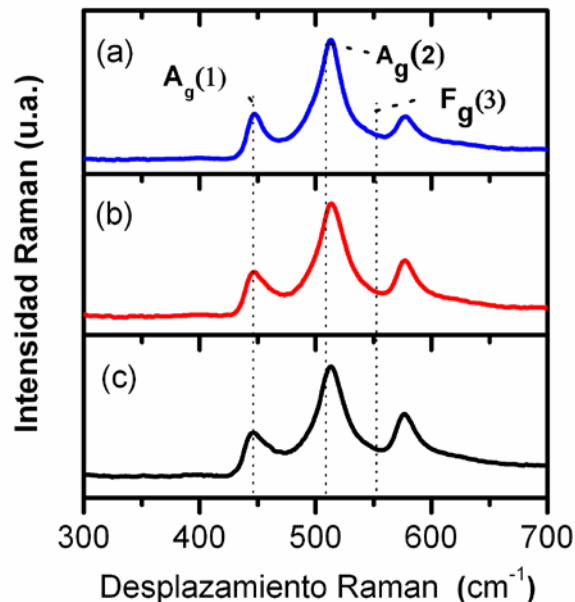


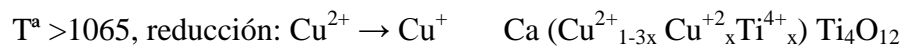
Figura 4.23. Espectros Raman de las cerámicas CCTO-DC sinterizadas durante (a) 2 h (b) 16 h y (c) 32 h.

Con este rango espectral podemos estudiar las bandas más intensas del material que son: $A_g(1)$ y $A_g(2)$ correspondientes a modos de vibración de la rotación del octaedro de

TiO_6 y F_g (3), banda asociada a la vibración de deformación del enlace Ti-O-Ti del octaedro. Dentro de cada composición los espectros se han normalizado a la banda A_g (1).

Al aumentar el tiempo de sinterización aumenta ligeramente la intensidad de las bandas A_g (1) y, de forma más notable, la intensidad de las bandas F_g (3). La vibración A_g (1) está fuertemente influenciada por la cantidad de cobre en la red cristalina ya que la disposición plano cuadrada del CuO es la responsable de la distorsión del octaedro. Esto indica una mayor presencia de CuO en la estructura del CCTO, que provoca la rotación del octaedro, con el tiempo de sinterización. Del mismo modo, el aumento de la intensidad de la banda F_g (3) sugiere una mayor cantidad de titanio en la red.

Diversos autores, como Li y col. [26], sugieren que la presencia de distintos estados de oxidación en el cobre y titanio juega un papel fundamental en las excelentes propiedades atribuidas al sistema y así, en la bibliografía se propone que en el CCTO tiene lugar el siguiente mecanismo de compensación de carga [27]:



El cobre que se incorpora en solución sólida en la estructura del CCTO puede tener un estado de oxidación Cu^+ o Cu^{2+} . Teniendo en cuenta que el radio iónico del Cu^+ es 0.96 Å, es decir ~40% mayor que el radio iónico del Cu^{2+} , 0.69 Å, el cambio de radio iónico del catión A de la perovskita CCTO produciría cambios en la distorsión del octaedro y, por tanto, en la polarizabilidad de la red cristalina. Los cambios de estado de oxidación del Cu pueden llevar asociados cambios en el estado de oxidación del Ti para mantener la neutralidad de carga, lo que supone un aumento de la distorsión del cristal por la diferencia de radios iónicos entre Ti^{3+} y Ti^{4+} , la creación de vacantes de oxígeno y la formación de enlaces $\text{Ti}^{3+}\text{-O-Ti}^{4+}$. [28]. De este modo, la diferencia en la intensidad de vibración de las bandas del octaedro TiO_6 con el aumento del tiempo de sinterización, podría estar relacionada con cambios de estado de oxidación cobre y titanio presentes en la estructura del CCTO.

Con el fin de evidenciar diferencias composicionales entre el grano y la región de borde de grano, se caracterizaron las cerámicas CCTO-DC sinterizadas durante 2 y 32 h mediante espectroscopía Raman confocal empleando el equipo WITec 300 RA.

En la [figura 4.24.a](#) se presenta la microestructura de la cerámica obtenida con el microscopio Raman, y se resalta la zona en la cual se ha realizado el estudio. Con un programa de tratamiento de datos se puede asignar un color a cada espectro distinto que registre el equipo, como se observa en las [Fig.4.24.b](#) y [Fig.4.24.c](#).

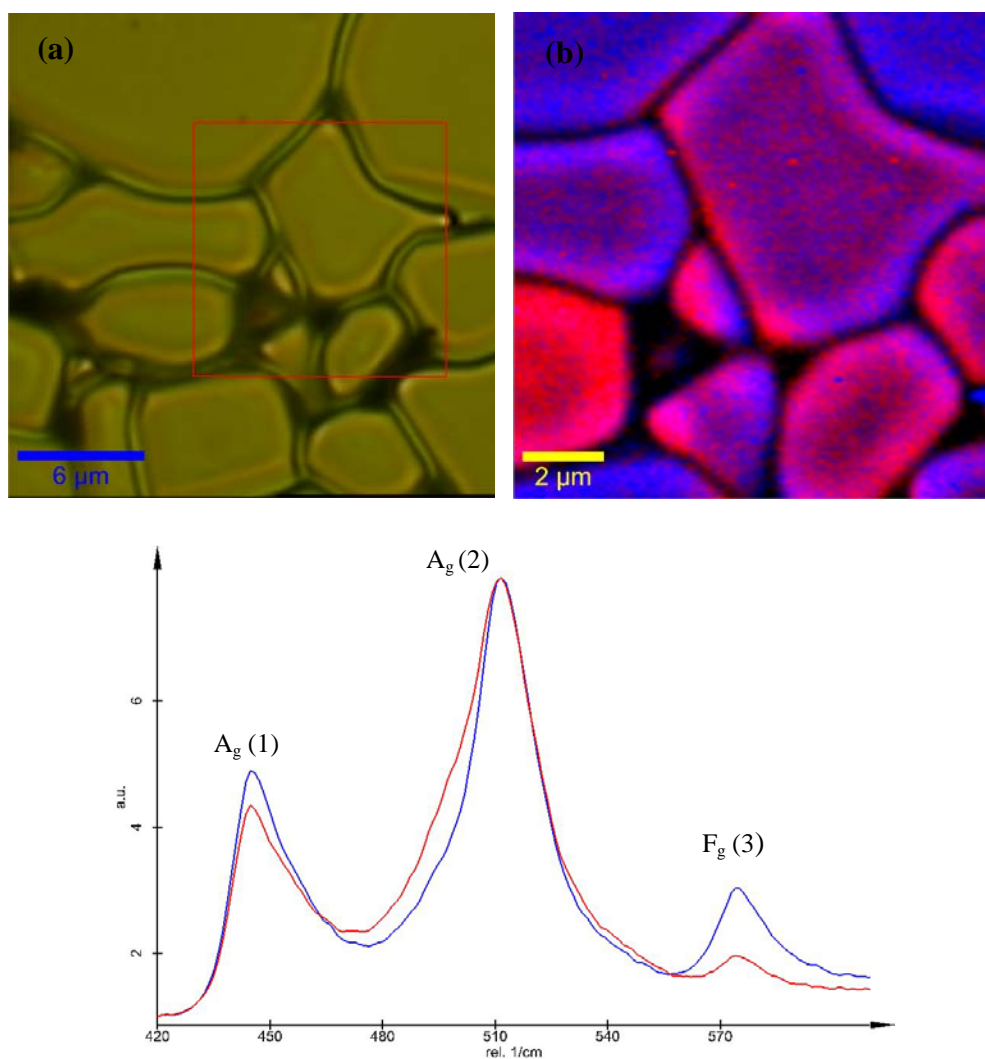


Figura 4.24. (a) Micrografía de la zona que se ha caracterizado mediante microscopía Raman confocal, en la cerámica CCTO-DC sinterizada 2 h. (b) Mapa de colores de los distintos espectros Raman presentes en la zona bajo estudio. (c) Espectros Raman correspondientes al mapa de colores.

El análisis Raman de esta zona da lugar a dos tipos de espectros que se diferencian ligeramente en la intensidad de las bandas A_g (1) y F_g (3). En el espectro rojo se observa como la disminución de intensidad de estos dos modos lleva asociado un ensanchamiento de la banda A_g (2). Estas diferencias no se asocian a cambios composicionales en el interior de grano sino a fenómenos superficiales debido al alcance que tiene el Raman confocal. De este modo, la disminución de la intensidad de la banda F_g (3) y ensanchamiento de la banda A_g (2) implicarían una menor distorsión de la estructura cristalina que está relacionado con el proceso de pulido y ataque térmico de la estructura a nivel superficial. La profundidad del Microscopio Raman confocal es inferior a 30 nm debido a la fuerza de absorción que posee la muestra. La relajación estructural es por tanto muy sensible a la superficie. Los bordes de grano y los granos pequeños son las regiones en las que dicha relajación es más evidente

En la [figura 4.25](#) se muestra el estudio de una región de la cerámica CCTO-DC sinterizada 32 h.

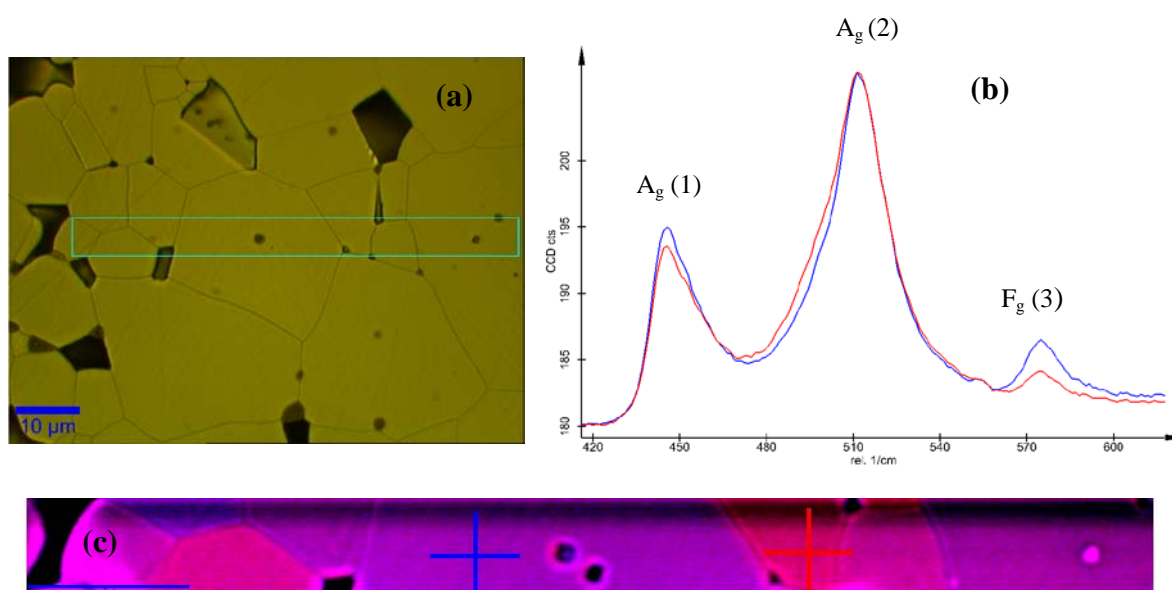


Figura 4.25. (a) Micrografía de la zona que se ha caracterizado mediante microscopía Raman confocal, en la cerámica CCTO-DC sinterizada 32 h. (b) Espectros Raman. (c) Mapa de colores de los distintos espectros Raman presentes en la zona bajo estudio.

En la [figura 4.25.a](#) se presenta la microestructura de la cerámica destacando con un recuadro la zona bajo estudio, en la que aparecen granos de distinto tamaño y varios bordes de grano. El análisis Raman de esta zona da lugar a dos tipos de espectros, [Fig. 4.25.b](#), que

se diferencian ligeramente en la intensidad de las bandas A_g (1) y F_g (3), mostrando un comportamiento análogo al descrito para la cerámica CCTO-DC sinterizada durante 2 h. El mapa de color refleja el tipo de espectro que predomina en cada zona de la microestructura y evidencia que existen granos diferentes, si bien, cada uno de ellos es homogéneo composicionalmente sin observarse gradientes dentro de un mismo grano, Fig.4.25.c. Es decir, cada grano se comporta como un monocristal. Si las diferencias observadas en los dos espectros se debieran a gradientes composicionales, debería existir mayor diferencia entre los espectros de la cerámica sinterizada a distintos tiempos o mayor homogeneidad de colores en la cerámica sinterizada durante 32 h. De este modo, se confirma que la presencia de distintos espectros en granos diferentes se debe a efectos superficiales asociados a una relajación de la estructura o a la presencia de orientaciones cristalinas diferentes.

4.2.4 Caracterización por Espectroscopía de Emisión Fotoelectrónica

Parece evidente que los estados de oxidación del Cu y del Ti pueden jugar un papel importante en el desarrollo de la estructura y la microestructura del CCTO. Por este motivo, las cerámicas se caracterizaron mediante Espectroscopía de Emisión Fotoelectrónica, XPS, para identificar la presencia de los distintos estados de oxidación y su evolución con el tiempo de sinterización. El estudio se realizó en vacío y temperatura ambiente para las cerámicas CCTO-DC sinterizadas durante 2, 8, 16 y 32 h.

En la figura 4.26.a se muestran los datos correspondientes al estudio del pico Cu2p que puede deconvolucionarse como la suma de las contribuciones de los distintos estados de oxidación del Cu en dos curvas: una debida a Cu^+ o Cu^0 (ambos con energía de enlace 932.8 eV) y otra curva asociada a Cu^{2+} (934.4 eV) [29] [30]. Para determinar el estado de oxidación del Cu reducido se registraron los picos Auger Cu_{LMM} , que aparecen a 337 eV y a 335 eV en Cu^+ y Cu^0 , respectivamente. La evolución de los picos Auger con el tiempo de sinterización, figura 4.26.b, indica que el cobre reducido se encuentra en estado de oxidación +1. En el estudio correspondiente al pico Ti2p se detectaron tres tipos de titanio: Ti^{4+} octaédrico (457.9 eV) como especie mayoritaria, Ti^{4+} superficial (459.4 eV) en pequeña cantidad y Ti^{3+} (456.6 eV) como especie minoritaria, figura 4.26.c. La posición y

porcentaje de los distintos estados de oxidación de cada átomo estudiado se presentan en la tabla 4.11.

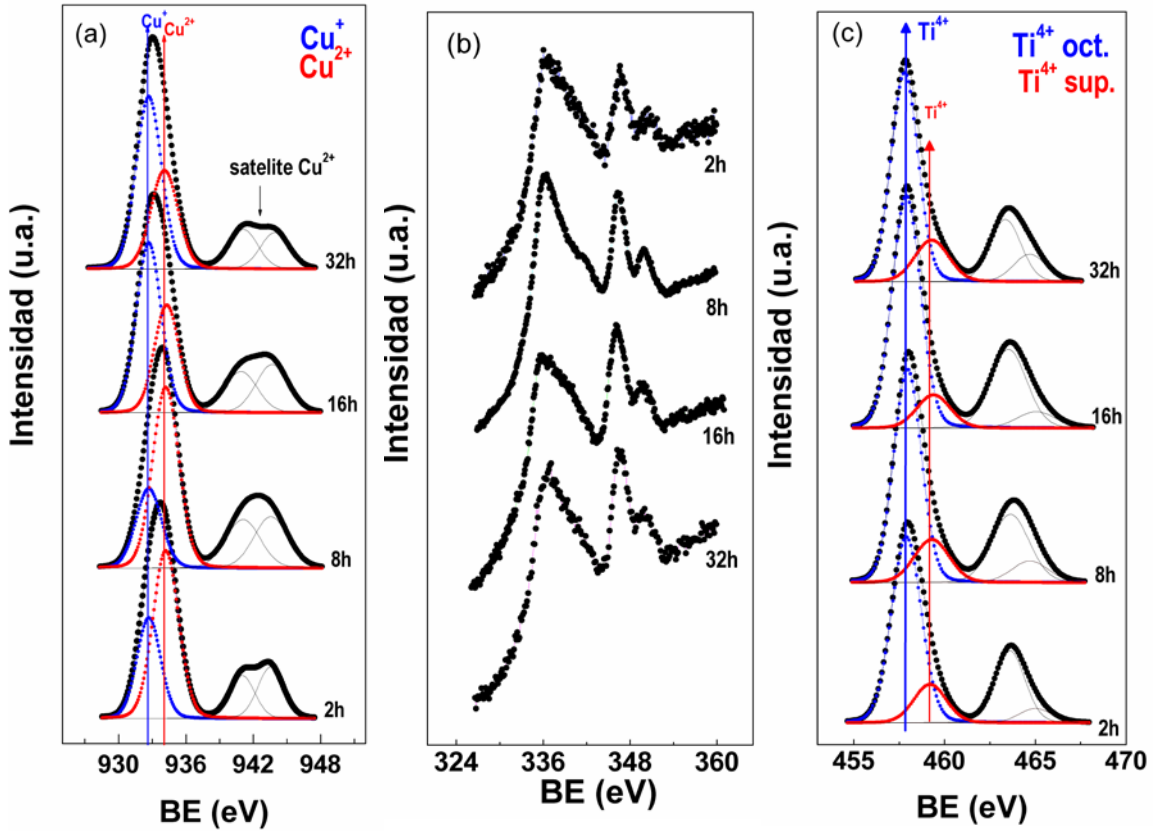


Figura 4.26. Evolución con el tiempo de sinterización de los espectros XPS de Cu y Ti del CCTO-DC (a) $\text{Cu}2p_{3/2}$ (b) pico Auger Cu_{LMM} y (c) $\text{Ti}2p_{3/2}$.

Tabla 4.11. Evolución con el tiempo de sinterización de las energías de enlace de los electrones de la corteza (eV) y de las proporciones superficiales de las especies Cu, Ti y O para las cerámicas CCTO-DC.

t. sinterización	$\text{Cu}2p_{3/2}$	$\text{Ti}2p_{3/2}$	O_{1s}
2 h	932.7 (25)	457.9 (82)	529.8 (36)
	934.2 (75)	459.2 (18)	521.9 (64)
8 h	932.7 (21)	458.0 (80)	529.7 (50)
	934.2 (79)	459.3 (20)	521.6 (50)
16 h	932.7 (32)	457.9 (86)	529.9 (32)
	934.3 (68)	459.4 (14)	521.9 (68)
32 h	932.7 (47)	457.8 (80)	529.7 (35)
	934.1 (53)	459.3 (20)	521.9 (65)

De esta información, se infiere que al aumentar el tiempo de sinterización aumenta el porcentaje de Cu^+ , mientras que la relación de estados de oxidación en el Ti no sufre cambios y corresponde a distintos entornos de Ti^{4+} . Esto indica que no existe Ti^{3+} o que se encuentra en un porcentaje inferior al límite de detección de la técnica. En el caso del oxígeno no hay cambios en la posición del pico, pero si pequeñas diferencias relativas entre el oxígeno de la red (529.8 eV) y el oxígeno de la superficie no estequiométrico (531.6 eV), que se corresponden a los iones hidroxilo y las especies de oxígeno absorbidas a la superficie por la exposición del óxido a la atmósfera, respectivamente. Al no existir una evolución del oxígeno y el titanio acorde con el Cu, las diferencias observadas en los estados de oxidación de dichas especies podrían asociarse a fenómenos superficiales propios de la modificación de la propia superficie al realizar la medida. Este hecho estaría en coincidencia con las observaciones de relajación superficial de la estructura detectados por espectroscopía Raman confocal.

Se debe tener en cuenta que XPS es una técnica superficial que sólo penetra unas cuantas capas atómicas. Al introducir la muestra en la cámara de alto vacío las condiciones de la superficie cambian y, al igual que ocurre con las muestras de MET, se pueden producir cambios en la superficie, especialmente en los estados de oxidación de los cationes. Por este motivo y para comprobar si los resultados obtenidos con XPS son representativos de lo que ocurre en el material, se empleó la técnica XANES para estudiar el estado de oxidación del Cu en volumen.

4.2.5 Caracterización por Absorción de Rayos X cerca del borde estructural

Para corroborar la presencia de distintos estados de oxidación del cobre en el CCTO-DC se realizaron estudios de XANES en muestras sinterizadas a 2 y 32 h, estudiando de esta forma si existe evolución con el tiempo de sinterización en el estado de oxidación de dicho elemento, Fig.4.27. Los hechos más relevantes observados en el espectro de XANES pueden asociarse a las transiciones desde el nivel 1s a los diferentes niveles $4p\sigma$ y $4p\pi$ de los cationes Cu^{2+} . Además, el pequeño pico observado cerca del borde de absorción, a ~2 eV, se asocia a la transición $1s \rightarrow 3d$ de este mismo catión [31]. La presencia de Cu^+ debería observarse por la existencia de un pico simple alrededor de 10 eV

[32]. La ausencia de este pico indica que no existe Cu^+ o que la concentración de átomos de cobre con dicho estado de oxidación es tan pequeña que no se detecta con esta técnica.

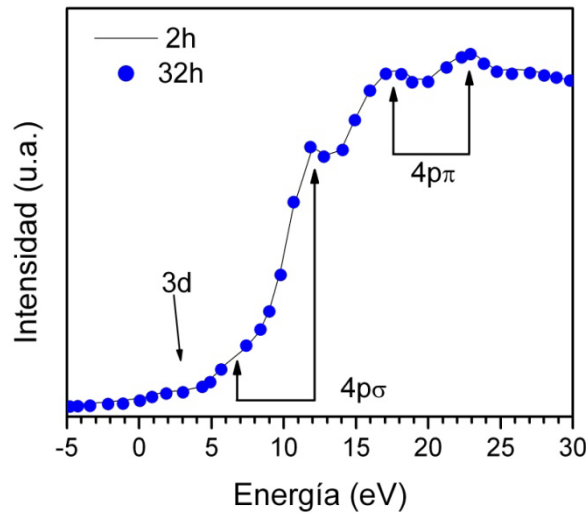


Figura 4.27 Espectros XANES para las cerámicas CCTO-DC sinterizadas durante 2 y 32 h.

Los espectros a 2 y 32 h muestran los mismos valores a todas las energías bajo estudio indicando que, dentro de la resolución del experimento, no se aprecia cambio del estado de oxidación con el tiempo de sinterización, siendo el estado de oxidación Cu^{2+} .

Así, tras la caracterización de las cerámicas con XPS y XANES, parece claro que el estado de oxidación mayoritario del cobre para cualquier tiempo de sinterización es +2. Existe la posibilidad de que haya pequeñas cantidades de Cu^+ que no se detecten con las técnicas empleadas. Por otro lado, no se ha observado que exista una variación de dichos estados de oxidación con el tiempo de sinterización. Por tanto, se puede atribuir la aparición de distintos estados de oxidación en XPS a fenómenos de compensación de carga superficiales influenciados por la limpieza de la superficie con bombardeo iónico en vacío o bien, asociarlos a la relajación de la superficie del CCTO.

4.3 Comentarios finales

En este capítulo se ha abordado el efecto que tiene el proceso de síntesis del CCTO en la sinterización del material cerámico, así como en su microestructura y estructura. Para ello, se han preparado por reacción en estado sólido muestras a partir de un proceso consistente en una única calcinación a 900 °C - 12 h, CCTO-SC, y muestras preparadas a partir de un proceso en el que se han realizado dos calcinaciones a 900 °C - 4 h cada una, con una molienda intermedia, CCTO-DC. La caracterización estructural y microestructural de los polvos de síntesis revela que la doble calcinación incorpora más eficazmente las distintas materias primas, minimizando la presencia de reactivos sin reaccionar, fundamentalmente CuO y TiO₂, y de la fase intermedia estable CaTiO₃.

El estudio de sinterización revela que esta etapa ocurre asistida por una fase líquida rica en cobre que tras la sinterización se localiza en los bordes de grano. La presencia de esta fase líquida rica en cobre es mayor en las cerámicas CCTO-SC, provocando un crecimiento exagerado de los granos de CCTO. La incorporación de la fase intergranular y su evolución con el tiempo de sinterización se ha monitorizado mediante DRX, MEB-EC, MET y espectroscopía Raman. Los estados de oxidación de las especies presentes en la red se han estudiado por XPS y XANES. Los estudios realizados han puesto de manifiesto que la doble calcinación es el método de síntesis más adecuado para obtener CCTO, ya que da lugar a cerámicas con una mayor homogeneidad. La presencia en estas cerámicas de distintos estados de oxidación parece ser debida a fenómenos superficiales. El estudio del tiempo de sinterización indica que las cerámicas sinterizadas durante 32 h presentan la estructura más homogénea.

Bibliografía

- [1] P. Bowen, “Particle size distribution measurement from millimeters to nanometers and from rods to platelets”, J. Dispersion Sci. Technol., **23**, 631-662 (2002).
- [2] B. F. Woodfield, J. L. Shapiro, R. Stevens, J. B. Goates, R. L. Putnam y K. B. Helean, “Molar heat capacity and thermodynamic functions for CaTiO_3 ”, J. Chem. Therm., **31**, 1573–1583 (1999).
- [3] A. L. Patterson, “The Scherrer formula for X-ray particle size determination”, Phys. Rev., **56**, 978- 982 (1939).
- [4] J. F. Fernández, A. C. Caballero, M. Villegas, S. J. Khatib, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, J. L. Costa-Kramer, E. Lopez-Ponce, M. S. Martín-González, F. Briones, A. Quesada, M. García y A. Hernando, “Structure and magnetism in Zn-Mn-O System: A candidate for room temperature ferromagnetic semiconductor”, J. Eur. Ceram. Soc., **23**, 3017-3025 (2006).
- [5] F. Rubio-Marcos, A. Quesada, M. A. García, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, M. S. Martín-Gonzalez, J. L. Costa-Kramer y J. F. Fernández, “Some clues about the interphase reaction between ZnO and MnO_2 oxides”, J. Solid State Chem., **182**, 1211-1216 (2009).
- [6] N. Kolev, R. P. Bontchev, A. J. Jacobson, V. N. Popov, V. G. Hadjiev, A. P. Livinchuk y M. N. Iliev, “Raman spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, Phys. Rev. B, **66**, 132102, (2002).
- [7] J. F. Xu, W. Ji, Z. X. Shen, W. S. Li, S. H. Tang, X. R. Ye, D. Z. Jia, y X. Q. Xin, “Raman Spectra of CuO Nanocrystals”, J. Raman Spectrosc., **30**, 413-415 (1999).
- [8] J. Chrzanowske y J. Irvin, “Raman Scattering from Cupric oxide”, Solid State Commun., **70**, 11-14 (1989).
- [9] G. H. Solache-Carranco, “Photoluminescence and X-ray Diffraction Studies on Cu_2O ”, J. Lumin., **129** 1483-1487 (2009).
- [10] S. S. Porto, P. A. Fleury y T. C. Damen, “Raman spectra of TiO_2 , MgF_2 , ZnF_2 , FeF_2 and MnF_2 ”, Phys. Rev., **154**, 522-596 (1967).
- [11] D. Valim, F. A. G. Souza Filho, P. T. C. Freire y col., “Raman scattering and X-ray diffraction studies of polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ under high pressure”, Phys. Rev. B, **70**, 132103 (2004)
- [12] T. Jacob, C. Shekhar, X. Li, y G. M. Kale, “Gibbs Energy Formation of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and Phase Relations in the System $\text{CaO-CuO/Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ”, Acta Mater., **56**, 4798-4803 (2008).

- [13] R. M. German, “Sintering Theory and Practice”, John Wiley and Sons, New York (1996)
- [14] J. de Frutos y J. F. Fernández, “*Introducción a la Electrocerámica*”, 5, 1-10, Programa CYTED. Red VIII-F (Materiales Electrocerámicos) y Proyecto PI-VIII-13 (PROALERTA) Madrid (2003).
- [15] M. N. Rahaman, “*Ceramic Processing and Sintering*”, Marcel Dekker Inc., New York (1995).
- [16] J. D. Withler, y R. S. Roth, “*Phase Diagrams for high T_c Superconductors*”, Compiled in the phase diagrams for Ceramists Data Centre. National Institute of Standards and Technology, Ohio (1991).
- [17] P. Leret, J. F. Fernández, J. de Frutos y D. Fernández-Hevia, “*Nonlinear I-V Electrical Behaviour of Doped CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics*”, J. Eur. Ceram. Soc., **27**, 3901-3905 (2007).
- [18] F. H. Lu, F. X. Fang y Y. S. Chen, “*Eutectic Reaction Between Copper Oxide and Titanium Dioxide*”, J. Eur. Ceram. Soc., **21**, 1093-1099 (2001).
- [19] M. S. Moussa y B. J. Kennedy, “*Structural studies of the distorted perovskite Ca_{0.25}Cu_{0.75}TiO₃*”, Mater. Res. Bull., **36**, 2525-2529 (2001).
- [20] C. M. Wang, S. Y. Ling, K. S. Kao, Y. C. Cheng y S. C. Weng, “*Microstructural and electrical properties of CaTiO₃-CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics*”, J. Alloys Compd., **491**, 423-430 (2010).
- [21] F. Amaral, C. P. L. Rubinger, M. A. Valente, L. C. Costa y R. L. Moreira, “*Enhanced dielectric response of GeO₂-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics*” J. Appl. Phys., **105**, 034109, (2009).
- [22] R. E. Chinn, “*Ceramography: Preparation and Analysis of Ceramic Microstructure*”, ASM International and the American ceramic Society, Westerville, OH, USA (2002).
- [23] T. T. Fang y C. P. Lui, “*Evidence of the Internal Domain for Inducing the Anomalously High Dielectric Constant in CCTO*”, Chem. Mater., **17**, 5167-5171 (2005).
- [24] L. Wu, Y. Zhu, S. Park, S. Shapiro, G. Shirane y J. Taftø, “*Defect Structure of the High-Dielectric-Constant Perovskite CaCu₃Ti₄O₁₂*”, Phys. Rev. B, **71**, 014118, (2005).
- [25] S. S. Chung “*Lattice Distortion and Polarization Switching in Calcium Copper Titanate*”, Appl. Phys. Lett., **87**, 052901 (2005).

- [26] J. Li, A. W. Sleight y M. A. Subramanian, “*Evidence for internal resistive barriers in a crystal of the giant dielectric constant material: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, Solid State Commun., **135**, 260-262 (2005).
- [27] T. B. Adams, D. C. Sinclair and A. West, “*Effect of Cooling Rate on the Properties of the Grain Boundary of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramic*”, J. Am. Ceram. Soc., **89**, 2833-2838 (2006).
- [28] H. A. Bullen y S. J. Garret, “ *TiO_2 Nanoparticle Arrays Prepared Using a Nanosphere Lithography Technique*”, Nano Lett., **2**, 739-745 (2002).
- [29] I. Jacyna-Oniszkiewicz, M. Zimpel, M. A. Obolensky, Y. B. Poltoracky, S. Starodub y S. Robaszkiewicz, “*Transport Properties and Electronic Structure of New Rare Earth-Copper Chalcogenides*”, Phys. B, **239**, 283-92 (1997).
- [30] A. F. Carley, M. W. Roberts, J. S. Iles y R. J. D. Tilley, “*X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the High T_c Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Evidence for Cu^{3+} and Surface Oxygen Excess*”, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **86**, 3129-3134 (1990).
- [31] N. Kosgi, H. Kondoh, H. Tarima, y H. Kuroda, “*XAS study of the Evolution of the intergranular phase during sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*”, Chem. Phys., **135**, 149-160 (1989).
- [32] L. S. Kau, D. J. Spira-Solomon, J. E. Penner-Habu, K. O. Hodgson y E. I. Solomon, “*X-ray absorption edge determination of the oxidation state and coordination number of copper. Application to the type 3 site in *Rhus vernicifera* laccase and its reaction with oxygen*”, J. Am. Chem. Soc., **109**, 6433-6442 (1987).

CAPÍTULO 5

PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE CERÁMICAS TIPO $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

5. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE CERÁMICAS TIPO $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

En este capítulo se abordará el estudio de las propiedades eléctricas de las cerámicas CCTO-SC y CCTO-DC, analizándose el efecto del tiempo de sinterización sobre las mismas, y relacionando dichas propiedades con la estructura y microestructura de las cerámicas.

5.1 Caracterización eléctrica mediante espectroscopía de impedancia

En la [figura 5.1](#) se muestra la evolución de la constante y de las pérdidas dieléctricas con la frecuencia para las cerámicas CCTO-SC sinterizadas a distintos tiempos. Al aumentar el tiempo de sinterización aumenta el valor de la constante dieléctrica, si bien este efecto es más pronunciado a bajas frecuencias. A partir de 10^4 Hz todas las cerámicas presentan valores similares de permitividad, [figura 5.1.a](#). En todas las muestras se observan dos relajaciones dieléctricas: la primera comienza a frecuencias inferiores al rango empleado y llega hasta $\sim 3 \times 10^2$ Hz. A partir de dicha frecuencia los valores de permitividad se estabilizan hasta $\sim 10^4$ Hz, frecuencia a la que comienza la segunda relajación.

Las pérdidas dieléctricas, [Fig.5.1.b](#) presentan dos picos cuyos máximos corresponden al tiempo de relajación del proceso que los origina [1]. El origen de las pérdidas dieléctricas puede atribuirse a diferentes procesos como son: conducción, relajación por salto iónico, vibración de iones en la red y/o deformación de vibraciones por campos locales [2]. Estos procesos pueden generarse por contribuciones intrínsecas o bien por aspectos extrínsecos como son la rugosidad superficial, la distribución de tamaños de granos o fenómenos de condensador de capa barrera, entre otros [3]. La presencia de barreras intergranulares estaría relacionada con los procesos de relajación a baja frecuencia y se asocia a mecanismos de carga espacial de tipo Maxwell-Wagner [4]. De este modo, las pérdidas dieléctricas a baja frecuencia estarían relacionadas con conducción de carga o

con relajación por salto iónico. El elevado valor de pérdidas, el amplio rango de frecuencias en el que se producen y su disminución con el tiempo de sinterización, indican una relación de las mismas con la heterogeneidad microestructural. Los procesos de relajación a media-alta frecuencia pueden asociarse a defectos cristalinos como dominios y dislocaciones. El rango de frecuencias en el que se producen indica su relación con procesos de polarización de la estructura cristalina del orden dipolar.

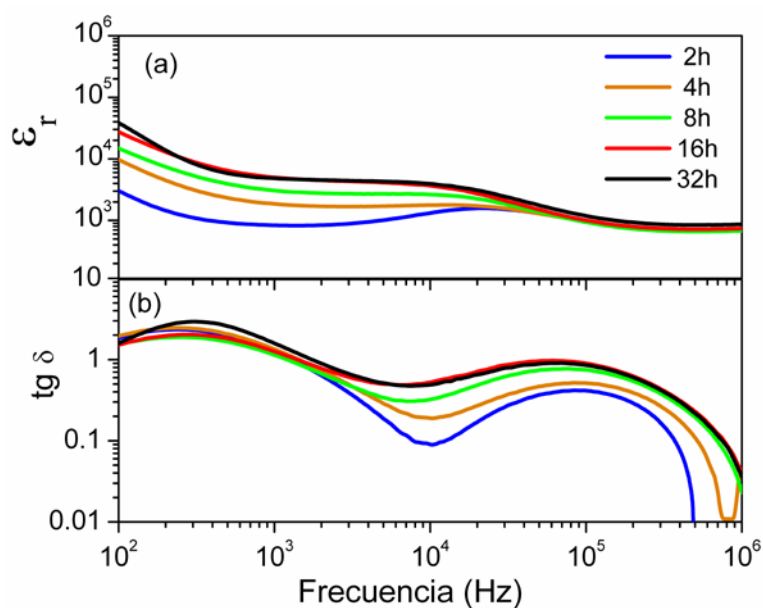


Figura 5.1. (a) Evolución de la constante dieléctrica con la frecuencia de cerámicas CCTO-SC sinterizadas a distintos tiempos. (b) Evolución de las pérdidas dieléctricas con la frecuencia.

En la [figura 5.2](#) se muestra la evolución de la constante y de las pérdidas dieléctricas con la frecuencia, para cerámicas CCTO-DC. Al aumentar el tiempo de sinterización el valor de la constante dieléctrica aumenta en casi un orden de magnitud, alcanzándose valores de hasta 6×10^4 a 1 kHz en muestras de 32 h, [Fig.5.2.a](#). Los valores de permitividad dieléctrica son, además, un orden de magnitud mayores que los observados para cerámicas CCTO-SC en el rango de frecuencia y tiempos de sinterización en estudio. Las muestras CCTO-DC presentan así mismo una menor dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia. Las pérdidas dieléctricas poseen los valores más bajos en el rango de frecuencias de 1 kHz-100 kHz para todas las muestras, [Fig.5.2.b](#).

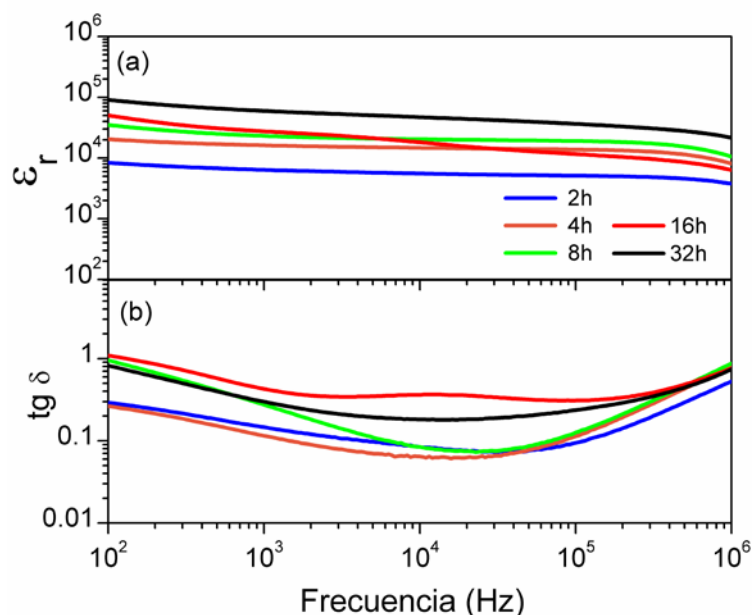


Figura 5.2. (a) Evolución de la constante dieléctrica de cerámicas CCTO-DC sinterizadas a distintos tiempos con la frecuencia. (b) Evolución de las pérdidas dieléctricas de cerámicas CCTO-DC sinterizadas a distintos tiempos con la frecuencia.

La mayor homogeneidad microestructural de las cerámicas CCTO-DC modifica fuertemente la respuesta dieléctrica del material. La evolución estructural-microestructural de las cerámicas con el tiempo de sinterización se ve reflejada tanto en un aumento importante de los valores de constante dieléctrica como en una disminución de las pérdidas dieléctricas. Los procesos a baja frecuencia se minimizan y en particular, su contribución a la constante dieléctrica no es tan relevante. La respuesta dieléctrica es así menos dependiente con la frecuencia en un rango mayor de frecuencias. Este hecho está basado en una microestructura de tamaño más pequeño, menor presencia de porosidad atrapada en los granos y, en especial, un borde de grano que posee un espesor menor. El mayor grado de homogeneidad composicional en el interior de grano produce así mismo un desplazamiento a mayores frecuencias de los fenómenos de relajación relacionados con la estructura cristalina, que ahora se pueden asociar a vibraciones de iones en la red y a la deformación de dichas vibraciones debidas a campos eléctricos locales.

Algunos autores [5] atribuyen la alta constante dieléctrica de las cerámicas basadas en CCTO a la presencia de una capacidad superficial que aparece entre la muestra y los electrodos. Dicho efecto es conocido por el acrónimo de su definición anglosajona como

SBLC. En un condensador SBLC el valor de la constante dieléctrica depende de la naturaleza del electrodo. En las cerámicas CCTO, si bien se ha observado una dependencia de la respuesta dieléctrica con el tipo de electrodos [6], esta no es tan relevante en el CCTO bajo estudio. Las muestras analizadas se han electrodado con el mismo tipo de material, plata sinterizada, y su respuesta dieléctrica no puede atribuirse exclusivamente al efecto SBLC ya que, entre otros, la permitividad sería en ese caso menos dependiente del tiempo de sinterización. Por tanto, el origen de la respuesta dieléctrica en CCTO parece claramente relacionado con la evolución estructural-microestructural de las muestras cerámicas con el tiempo de sinterización y dependiente del proceso de sinterización que la muestra haya seguido.

En la [figura 5.3](#) se comparan los valores de la constante dieléctrica a 1 kHz para los dos materiales, CCTO-SC y CCTO-DC, sinterizados a distintos tiempos. A pesar de las diferencias en los valores absolutos de permitividad en ambos casos, la tendencia que presentan con el tiempo de sinterización es similar. En los dos materiales, el proceso de sinterización se lleva a cabo en presencia de una fase líquida rica en cobre que produce una microestructura-estructura diferente en cada material, como se detalló en el capítulo anterior.

En ambos casos se produce un aumento importante del valor de constante dieléctrica con el tiempo de sinterización hasta muestras de 8 h, tiempo a partir del cual se estabiliza el valor alcanzado. Los valores de constante dieléctrica más elevados se obtienen para tiempos de sinterización de 32 h. Como se ha comentado previamente, los valores de permitividad son 1 orden de magnitud más elevados para las muestras CCTO-DC en comparación con las CCTO-SC. En cerámicas CCTO se han descrito valores de constantes dieléctricas que varían en el rango de 10^3 - 10^6 dependiendo del proceso de fabricación [7,8,9,10]. Ni y col. [11], describieron que las cerámicas CCTO con granos pequeños presentan una constante dieléctrica menos dependiente con la frecuencia que las cerámicas de granos mayores, aspecto que en principio estaría de acuerdo con los resultados obtenidos en nuestro estudio. Este hecho, junto a la mayor homogeneidad composicional, avala que las cerámicas CCTO-DC posean valores de permitividad más altos y pérdidas dieléctricas menores que las cerámicas CCTO-SC.

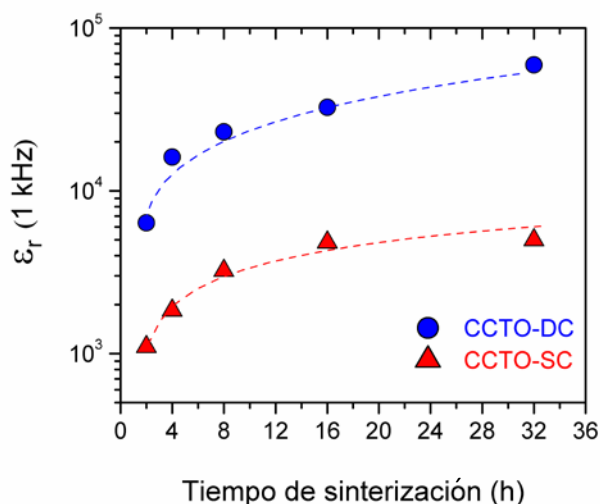


Figura 5.3. Comparación de la evolución de la constante dieléctrica a 1 kHz de las cerámicas CCTO-SC y CCTO-DC con el tiempo de sinterización.

De los diferentes modelos empleados para explicar el comportamiento dieléctrico de las cerámicas CCTO, el modelo IBLC es el más aceptado debido a que permite explicar de forma sencilla los altos valores de constante dieléctrica. En su forma más sencilla este modelo toma la forma [12]:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_{\text{gb}} A/t \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

Donde ϵ_{eff} representa la constante dieléctrica efectiva del material, ϵ_{gb} indica la constante dieléctrica del borde de grano, A es el tamaño medio de grano y t el tamaño medio de borde de grano. Este modelo establece que para obtener una elevada constante dieléctrica es necesaria una microestructura compuesta por granos grandes, A , y bordes de grano muy finos, t . Si en esta igualdad introducimos los datos de tamaño medio de grano, los espesores de borde de grano obtenidos en el capítulo 4 y asumimos que el valor de ϵ_{gb} es el correspondiente al CuO , ~20, podemos calcular el valor de la constante dieléctrica para ambos materiales. Realizando este estudio sobre las cerámicas sinterizadas durante 32 h, constatamos que la relación A/t es ~500 en la cerámica CCTO-SC y ~3000 en CCTO-DC, es decir, la constante dieléctrica de la cerámicas CCTO-DC es seis veces mayor que la de cerámica CCTO-SC. Esta relación es la que se produce para los valores experimentales a tiempos cortos de sinterización, pero no se cumple en cerámicas sinterizadas durante 32 h, a pesar de tomar los datos de dichas muestras para el cálculo

anterior. Por otro lado, la naturaleza de las pérdidas dieléctricas indicaría la existencia de otros factores, además de los considerados en el modelo IBLC, que deben influir en las propiedades dieléctricas del material.

5.2 Respuesta eléctrica en dc

El CCTO, además de presentar una constante dieléctrica gigante, posee características no lineales de corriente-voltaje, atribuidas según algunos autores a la barrera electrostática de potencial intrínseca del borde de grano [13,14]. Zang y col.[15] propusieron que esta barrera es de tipo Schottky, siendo su comportamiento muy similar al de otras barreras observadas en cerámicas no-ohmicas (varistores) basadas en óxidos semiconductores metálicos de tipo n, como ZnO, SrTiO₃ y SnO₂, ampliamente descritos en la bibliografía [16].

En la [figura 5.4](#) se presentan la respuesta I-V, en parámetros extensivos curva J-E, para las cerámicas CCTO-SC y CCTO-DC con distintos tiempos de sinterización. Las curvas J-E han sido determinadas a temperatura ambiente.

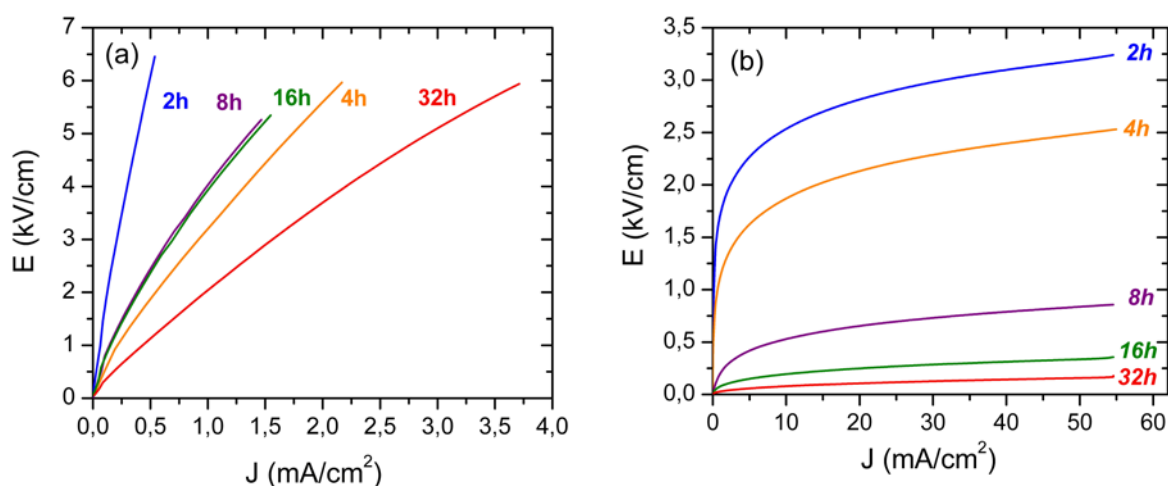


Figura 5.4. Evolución de la característica J-E con el tiempo de sinterización: (a) cerámicas CCTO-SC y (b) cerámicas CCTO-DC.

Los comportamientos de las curvas J-E son muy diferenciados para las muestras CCTO-SC y CCTO-DC. Las cerámicas CCTO-SC, Fig.5.4.a, muestran un comportamiento óhmico o lineal de la curva J-E de acuerdo con la ley de Ohm, $V=I \cdot R$, denotando una ligera tendencia a disminuir la resistividad con el campo aplicado, efecto que se puede atribuir a la existencia de fenómenos de conducción locales como los previamente referidos al evaluar las pérdidas dieléctricas de baja frecuencia. Por otro lado, las cerámicas CCTO-DC, Fig.5.4.b, presentan un comportamiento rectificador o no lineal, para los diferentes tiempos de sinterización. De este modo, en las cerámicas CCTO-DC la resistividad depende del campo eléctrico aplicado y no existe una relación lineal entre la diferencia de potencial existente entre sus extremos y la corriente que fluye a su través. La no linealidad en la curva J-E se puede expresar diciendo que una interfaz eléctricamente activa presenta una transición controlada por el campo aplicado, entre un estado aislante de alta resistividad a campo bajo y un estado conductor de baja resistividad a campo alto, conmutando el transporte de carga a través de la barrera.

En ambas series de muestras, y con la salvedad de los diferentes comportamientos, se observaría una tendencia a la disminución de la resistividad con el tiempo de sinterización. Este aspecto estaría igualmente en contradicción con la formación de bordes de grano aislantes, tipo Schottky, como los únicos elementos responsables del aumento de la constante dieléctrica a partir del modelo IBLC. Como se detalló en el capítulo 4, las cerámicas CCTO-SC y CCTO-DC presentan notorias diferencias estructurales y microestructurales que se traducen en propiedades eléctricas distintas. De este modo, parece que la respuesta J-E de las cerámicas CCTO está íntimamente ligada al espesor, distribución y naturaleza química de la fase intergranular rica en cobre. En las cerámicas CCTO-SC sinterizadas a tiempos cortos, ni la distribución heterogénea ni el espesor de la fase secundaria parecen favorecer la rectificación de la curva J-E. La tercera variable, la naturaleza química de la fase intergranular, es una condición difícil de cuantificar pero que indudablemente puede afectar a las propiedades eléctricas. Al aumentar el tiempo de sinterización las cerámicas CCTO-SC siguen exhibiendo un comportamiento lineal o pseudo-lineal que, a tiempos largos y especialmente a 32 h, está fuertemente determinado por la distribución de la fase intergranular y su naturaleza, y no por el espesor de la misma que es comparable al de las cerámicas CCTO-DC sinterizadas a tiempos cortos y que, sin embargo, sí presentan comportamiento no lineal. La evolución microestructural que

experimentan las cerámicas al aumentar el tiempo de sinterización provoca una disminución de la resistividad, indicada por la pendiente de cada curva. En las cerámicas CCTO-DC tanto el tamaño medio de grano como el espesor de la fase secundaria son menores, haciendo ambos factores que la fase intergranular de borde de grano aparezca más homogéneamente distribuida. Sin embargo, el efecto rectificador de la barrera evoluciona y por ello se puede establecer, en sentido inverso, que el cambio en las propiedades eléctricas es un indicativo de la calidad química de la barrera.

Una vez comentadas las diferencias entre la respuesta corriente-voltaje de ambos materiales, nos centraremos en la evolución de dicha característica en las cerámicas CCTO-DC al aumentar el tiempo de sinterización. Un análisis de la respuesta no-lineal podría aportar en principio elementos para evaluar la calidad de las barreras y dado que el origen de la elevada constante dieléctrica estaría asociado con la formación de barreras, la calidad de las mismas podría ser un indicativo de la evolución de la respuesta dieléctrica. En general, la correlación entre corriente y voltaje para una respuesta no lineal, por ejemplo un varistor, se puede expresar según la siguiente expresión [17]:

$$I=KV^{\alpha} \quad \text{(Ecuación 5.2)}$$

Donde K es una constante relacionada con la resistividad eléctrica del material y α es el coeficiente de no linealidad. A partir de la representación de estas variables, se obtienen otros parámetros que determinan la calidad de la respuesta rectificadora o no lineal de un material como son la corriente de fuga, J_f , que indica la cantidad de corriente que no rectifica y el voltaje de corte, V_c , que es una medida del campo eléctrico a una densidad de corriente de 5 mA/cm^2 . En la [tabla 5.1](#), se detalla la evolución del coeficiente de no-linealidad, el voltaje de corte y la corriente de fuga, en función del tiempo de sinterización.

Al aumentar el tiempo de sinterización el voltaje de corte varía más de un orden de magnitud, mientras que el aumento del tamaño de grano no es un parámetro cuyo cambio sea suficiente como para explicar este comportamiento. El coeficiente de no linealidad y la resistividad de la parte lineal de la curva J-E disminuyen al aumentar el tiempo de sinterización y al mismo tiempo la corriente de fugas aumenta ligeramente. Estos datos indicarían que a medida que la estructura-microestructura de las muestras evoluciona con el tiempo de sinterización, se produce un aumento de la conductividad.

Tabla 5.1. Valores de alfa (α), voltaje de corte (V_c) y corrientes de fuga (J_f) para las cerámicas CCTO-DC en función del tiempo de sinterización.

t. sinterización	α	V_c (KV/cm) (± 0.2)	J_f (mA/cm ²) (± 0.1)
2 h	7.3 ± 0.2	2.3	2.0
4 h	5.4 ± 0.4	1.6	2.4
8 h	3.7 ± 0.4	0.4	3.3
16 h	3.0 ± 0.4	0.2	3.3
32 h	2.4 ± 0.1	0.1	3.4

Los valores de coeficiente de no linealidad varían entre 2.4 y 7.3, mientras que en la bibliografía aparecen valores desde < 10 [18,19,20] hasta 900 [13]. Los extraordinarios valores descritos por Chung y col. [13] no han sido reproducidos en la literatura hasta la fecha. Dichos valores fueron determinados empleando un electrómetro Keithley 2400 y evaluados en el límite de medida del equipo. El número reducido de puntos, en algunos casos solamente dos, arroja una elevada incertidumbre sobre los mismos. En general, los valores de α en CCTO son muy bajos desde el punto de vista de los requisitos exigibles para un varistor comercial [21].

Es comúnmente conocido que el oxígeno juega un papel fundamental en el desarrollo de propiedades varistoras en óxidos metálicos, debiéndose las buenas propiedades eléctricas no lineales en dispositivos no-ohmicos a la formación de una región de segregación de óxidos metálicos o fases precipitadas [22]. Dicha región de borde de grano, que en el CCTO cerámico es rica en CuO, presenta naturaleza semiconductor tipo p comparada con la naturaleza semiconductor tipo n de los granos [23]. Como se introdujo en el capítulo anterior, la fase secundaria rica en óxido de cobre se reduce a Cu_2O durante el proceso de sinterización, volviendo a oxidarse a CuO durante el enfriamiento junto a óxidos como Cu_{2-x}O , que dan lugar a estados aceptores del tipo V_{Cu}' , $\text{Cu}_{\text{Cu}^{2+}}^+$ y V_{Cu}'' localizados en borde de grano [24]. De este modo, se crearía una doble barrera de potencial de tipo Schottky en la interfase entre granos de tipo n debido a la carga atrapada en los estados aceptores, que origina la deformación de la banda de conducción a través del borde de grano. Como resultado se crea una barrera de potencial efectiva y una capa de

deflexión entre las regiones de grano y borde de grano, debida a la recombinación de electrones libres y huecos [25]. Estos modelos no tienen en cuenta la naturaleza de la fase intergranular dado que la respuesta global de la barrera queda bien determinada por la barrera de potencial de tipo Schottky.

Las propiedades no lineales del CCTO cerámico son fuertemente dependientes de la distribución de los cationes de Cu, Ca y Ti, así como de la microestructura. El exceso de TiO_2 puede disminuir la naturaleza semiconductor tipo p del borde de grano y por tanto modificar las propiedades no-ohmicas [23,25], si bien no está adecuadamente estudiado y hasta la fecha no se puede determinar si influye o no en la respuesta del material. Por otro lado, en las cerámicas ricas en Ca, con falta de estequiometría entre los cationes de Ca y Cu, las propiedades no lineales están favorecidas [26].

Para comprobar el efecto que tienen los distintos estados de oxidación y la estequiometría de los cationes presentes en la red de CCTO sobre la característica J-E, se enfriaron bruscamente muestras cerámicas CCTO-SC, sinterizadas durante 2 y 32 h respectivamente, desde la temperatura de sinterización, 1100 °C, a temperatura ambiente, con el fin de modificar el estado de oxidación de la fase secundaria. En la [figura 5.5](#) se presenta la curva J-E de ambas muestras.

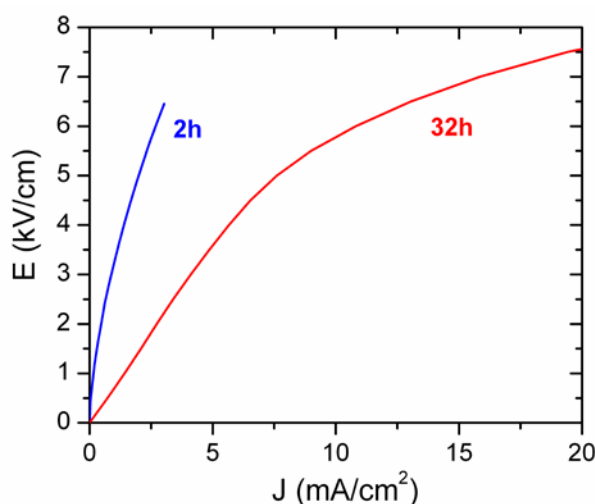


Figura 5.5. Evolución de la característica J-E con el tiempo de sinterización en cerámicas CCTO-SC enfriadas bruscamente.

Al enfriar las cerámicas bruscamente desde 1100 °C se congelará la fase secundaria, que a la temperatura de sinterización es líquida, recrystalizando en borde de grano la composición del líquido a 1100 °C. Así, la fase intergranular obtenida será rica en átomos de Cu^+ que no han tenido tiempo de reoxidarse a Cu^{2+} , como en el caso de la sinterización convencional. Como resultado de este tratamiento, la cerámica CCTO-SC sinterizada durante 2 h presenta un comportamiento ligeramente no lineal mientras que la cerámica sinterizada durante 32 h alcanza un comportamiento rectificador con los siguientes parámetros característicos: $\alpha = 3.7 \pm 0.4$, $V_c = 3.9 \pm 0.2$ kV/cm y $J_f = 4.3 \pm 0.1$ mA/cm². En estas muestras el tamaño y distribución de tamaños de grano no varían respecto de las muestras enfriadas en horno. A pesar de poseer un tamaño de grano mucho más elevado que las muestras CCTO-DC, el voltaje de corte es mayor que en el caso de las muestras CCTO-DC, indicando una mayor efectividad rectificadora de las barreras a pesar de que las corrientes de fugas son igualmente más elevadas.

Estos datos sugieren que las propiedades dieléctricas del CCTO cerámico pueden modularse modificando la naturaleza de la fase intergranular, bien mediante el procesado de las cerámicas o, como proponen otros autores, introduciendo dopantes en la red [27]. No obstante no se ha establecido una correlación entre la incorporación de dopantes y posibles cambios en la naturaleza de la fase secundaria.

Considerando que la barrera de potencial grano-borde de grano posee una altura de 0.82 eV [28], es posible determinar el grado de la rectificación del sistema con la siguiente ecuación [29]:

$$V_B = m \times (d/G) V_{gb} \quad (\text{Ecuación 5.3})$$

Donde V_B es el voltaje de corte, d es el espesor de la muestra o la distancia entre electrodos, G es el tamaño medio de los granos de CCTO, V_{gb} es el voltaje a través de una barrera de potencial simple o de un borde de grano y m es un factor de corrección relacionado con el número de barreras activas rectificadoras. Este último parámetro se debe a que, en sistemas reales, existen evidencias de que no todos los bordes de grano presentan el mismo carácter rectificador, pudiendo existir incluso barreras rectificadoras inactivas.

Comparando los valores V_B de los datos experimentales de las muestras CCTO-DC, Fig.5.4.b, con los calculados con la ecuación anterior, es posible estimar el porcentaje de bordes de grano que contribuyen a la respuesta rectificadora, como se observa en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Barreras activas de las cerámicas CCTO-DC en función del tiempo de sinterización.

Sinterizacion(h)	2	4	8	16	32
B. rectificadoras (%)	> 100	> 100	51	20	17

Los datos de la tabla 5.2 para tiempos de sinterización de 2 y 4 h son superiores al 100% y por tanto no tienen sentido físico. Este efecto puede estar basado en que la distribución de tamaños de grano tiene un carácter bimodal marcado y, lo que es más importante, las fases secundarias forman barreras de naturaleza distinta a la esperada en CCTO cerámico estequiométrico. Ambas razones reducen la fiabilidad de los resultados y por tanto la aplicabilidad del modelo. A partir de 8 h, los valores de barreras activas son inferiores al 100%, observándose como la cantidad de barreras que contribuyen a la rectificación disminuye con el tiempo de sinterización en consonancia con el empeoramiento de las características no-lineales. Estos datos, conjuntamente con el aumento de las corrientes de fuga, estarían indicando la existencia de caminos preferenciales para la conducción bajo la aplicación de un campo externo.

5.3 Correlación entre las propiedades eléctricas

En la figura 5.6 se representa la evolución de la constante dieléctrica a 1 kHz con el tiempo de sinterización en cerámicas CCTO-DC (previamente representada en la Fig.5.2 en escala logarítmica) comparándose esta tendencia con el tamaño medio de grano de las cerámicas (previamente descrito en la Fig.4.22). A tiempos cortos de sinterización, la tasa de crecimiento de grano medio es más elevada y a partir de 8 h, tiempo de sinterización en el que alcanza un tamaño promedio de grano que es ~70% del tamaño de grano final, la

tasa de crecimiento de grano disminuye considerablemente. Por el contrario, la evolución de la constante dieléctrica con el tiempo de sinterización sigue una dependencia más lineal, si bien se puede establecer una ligera correlación a bajos tiempos de sinterización con el fuerte aumento del tamaño de grano. En la [figura 5.6](#) se ha trazado una línea discontinua sobre los valores de permitividad, como guía para el mejor entendimiento de esta tendencia, considerando más regulares los valores a tiempos altos de sinterización en los que la microestructura del sistema se ha formado completamente. La comparación de la evolución del tamaño medio de grano y la permitividad sugieren que, si bien existe una relación entre ambos parámetros, es necesario considerar otros factores aparte de los impuestos en el modelo IBLC para explicar la distinta tasa de crecimiento del tamaño medio de grano y la constante dieléctrica, de acuerdo con otros aspectos previamente analizados.

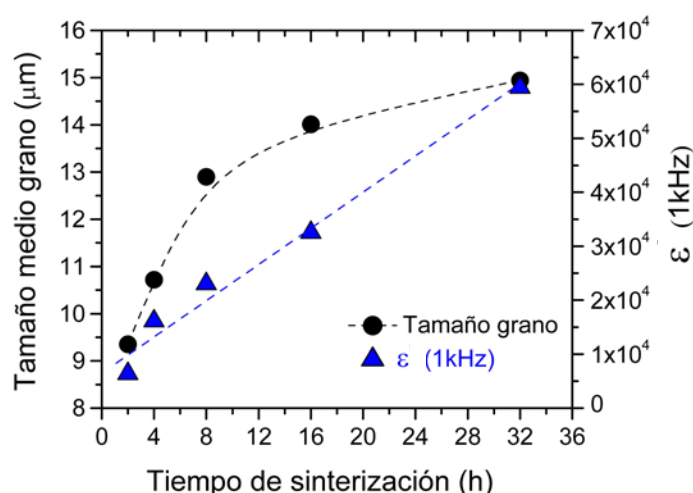


Figura 5.6. Evolución del tamaño medio de grano y la constante dieléctrica a 1 kHz con el tiempo de sinterización para cerámicas CCTO-DC.

Como se expuso anteriormente, el modelo IBLC propone que la constante dieléctrica del sistema es directamente proporcional al tamaño de grano e inversamente proporcional a la barrera de grano [30,31]. A tiempos cortos de sinterización esta premisa se cumpliría, pero no al aumentar el tiempo de sinterización de 16 a 32 h. A 16 h el tamaño de los granos es prácticamente el definitivo y la energía que se aporta al sistema se invierte, en parte, en difundir el exceso de cationes cobre desde la fase intergranular hacia

el interior del grano. Por tanto, aparecen bordes de grano más limpios y una fase intergranular más homogénea y mejor distribuida por los mismos. Otros autores [32,33], han descrito que la estequiometría del catión cobre es un factor decisivo en la evolución de la constante dieléctrica del CCTO cerámico y así, cualquier desviación de la estequiometría ideal origina una dramática disminución de la constante dieléctrica. Sin embargo, en muestras procesadas por métodos de química suave, como la coprecipitación, la constante dieléctrica permanece alta incluso en presencia de exceso de cationes cobre [34]. Este efecto es probablemente debido a que es necesario que las muestras presenten una determinada cantidad de fase secundaria para poder desarrollar la microestructura requerida por el modelo IBLC. El aumento de la constante dieléctrica con el tiempo de sinterización parece estar relacionado con la evolución de la fase intergranular, siendo obvio que una menor presencia final de dicha fase produciría un aumento de la respuesta dieléctrica. Parece razonable por tanto, que la evolución de la constante dieléctrica a tiempos largos de sinterización esté fuertemente influenciada por la naturaleza de la fase intergranular, más que por la simple condición geométrica impuesta en el modelo IBLC.

El estudio de las características corriente-voltaje de las cerámicas CCTO indica que las barreras rectificadoras, responsables de la no linealidad de la curva I-V, disminuyen al aumentar el tiempo de sinterización. Por otro lado, el análisis de las propiedades dieléctricas de las cerámicas muestra que al aumentar el tiempo de sinterización aumenta el valor de la permitividad relativa, infiriéndose una correlación entre ambos parámetros. De este modo, hemos establecido el concepto de barreras dieléctricas activas como aquellas barreras o bordes de grano que contribuyen al valor de constante dieléctrica y no son rectificadoras. Las barreras dieléctricas activas se definen de forma semicuantitativa como el porcentaje de barreras que no contribuyen a la rectificación de la curva I-V. Esta aproximación no descarta que las barreras rectificadoras contribuyan a la respuesta dieléctrica, de hecho, siguiendo el modelo IBLC las barreras rectificadoras explicarían la elevada constante dieléctrica, y sólo representan un parámetro cualitativo para relacionar la microestructura con las propiedades dieléctricas.

Como se observa en la [figura 5.7](#) las barreras dieléctricas activas varían de forma inversamente proporcional a la resistividad del borde de grano. No se han incluido los valores para las muestras de bajos tiempos de sinterización. Los valores de resistividad del borde de grano se han determinado mediante espectroscopía de impedancia compleja. Los

resultados expuestos en la Fig.5.7 implican que la constante dieléctrica se magnifica cuando disminuye la diferencia de conductividades entre regiones de interior de grano y borde de grano, en contradicción con los requisitos necesarios para que se pueda cumplir el modelo IBLC. Al aumentar el tiempo de sinterización disminuye la resistividad de las barreras intergranulares. Entre 2 y 8 h se produce una disminución muy acusada de casi un orden de magnitud, que se suaviza para tiempos más largos, presentando un valor a 32 h de $3068 \Omega\text{cm}^{-1}$. Es decir, a tiempos cortos de sinterización la fase intergranular no está suficientemente bien distribuida entre los bordes de grano y presenta un gran espesor.

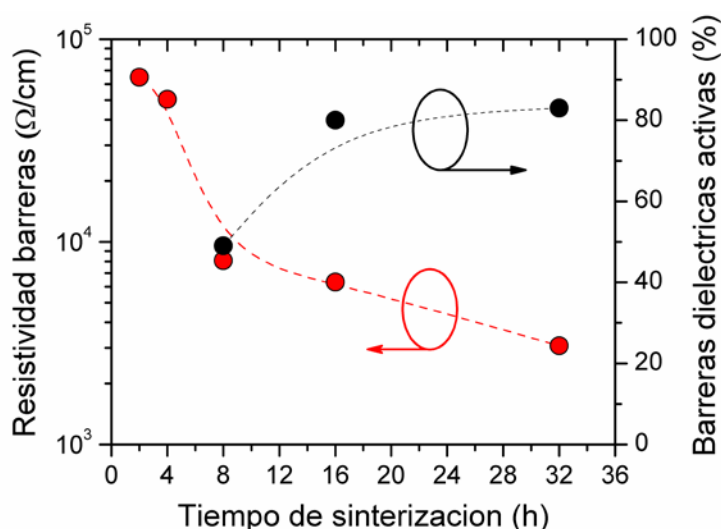


Figura 5.7. Evolución de la resistividad de las barreras y del porcentaje de barreras dieléctricas activas con el tiempo de sinterización para cerámicas CCTO-DC.

Al aumentar el tiempo de sinterización se favorece la distribución de la fase intergranular que disminuye su espesor. La evolución de la resistividad con el tiempo de sinterización indicaría que la fase intergranular puede variar su composición, en correlación con el aumento del porcentaje de cobre en el interior de grano. Por tanto, existen dos factores que parecen modular la respuesta dieléctrica con el tiempo de sinterización: el espesor de la fase intergranular y la composición química de la misma. Mientras que el espesor es relativamente sencillo de determinar experimentalmente, la composición química no lo es. Otros factores como la existencia de heterogeneidades microestructurales deben ser tenidos en cuenta para evaluar su posible influencia en la respuesta eléctrica del CCTO.

5.4 Modelo IBLC bimodal

En el apartado anterior se expuso el importante papel que desempeña la fase intergranular en la respuesta dieléctrica, y cómo el porcentaje de barreras dieléctricas activas, influenciado por el espesor y la naturaleza química de las mismas, es determinante para conseguir un alto valor de permitividad.

Para evidenciar la influencia de la fase intergranular en las propiedades dieléctricas del sistema, se calculó el valor de la constante dieléctrica de forma teórica suponiendo composiciones diferentes de fase intergranular. Para realizar los cálculos de permitividad se empleó una corrección del modelo IBLC habitual, propuesto por Pan y col. [35], en la que se tuvo en cuenta la distribución bimodal del tamaño medio de grano. En la [figura 5.8](#) se muestra el esquema del modelo IBLC bimodal empleado [35]:

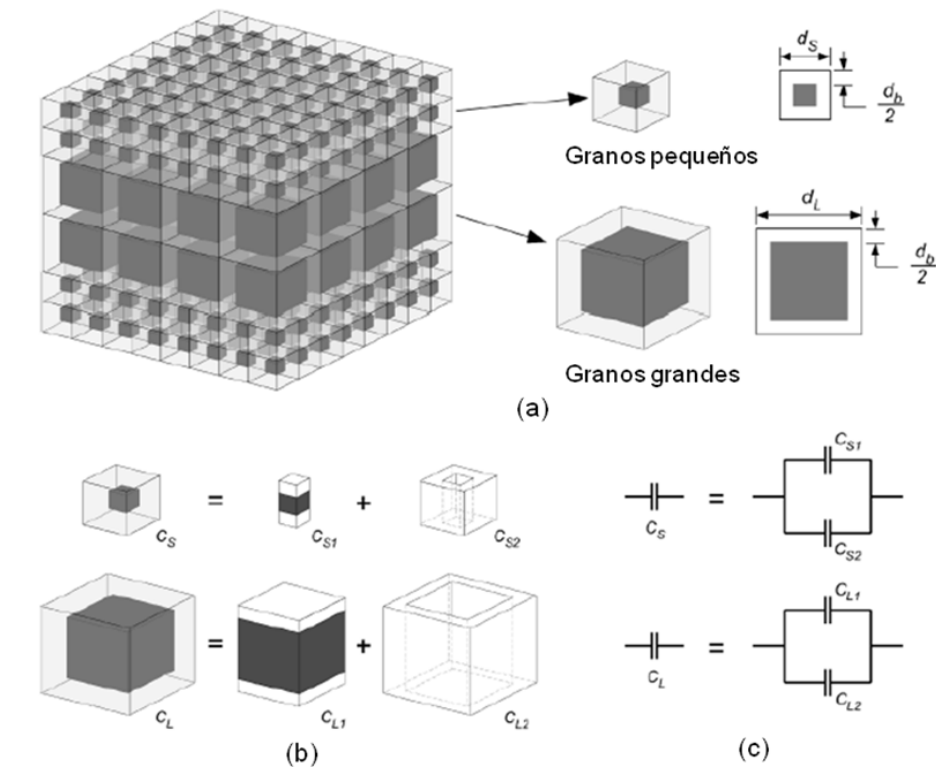


Figura 5.8. Esquema del modelo IBLC bimodal propuesto por Pan y col. (a) esquema de las dimensiones empleadas en el cálculo IBLC (b) Esquema de las regiones eléctricas de cada tipo de grano (c) Circuitos equivalentes correspondientes a cada tipo de grano [35]

El modelo de Pan y col. [35] asume una microestructura compuesta por granos cúbicos de dos tamaños. Cada grano presenta un núcleo conductor en el centro rodeado de una capa aislante. El espesor de dicha capa ($d_b/2$) se considera independiente del tamaño del grano bajo la asunción de que se forma por la reoxidación de cationes cerca del borde de grano y por ello sólo depende de la difusividad de los mismos. Las dimensiones de los dos tipos de granos se muestran en la [figura 5.8.a](#). Cada grano se ha tratado como si se construyese uniendo dos elementos dieléctricos tal como se ilustra en la [Fig.5.8.b](#), junto a sus circuitos equivalentes, [Fig.5.8.c](#). El cálculo de la permitividad se ha realizado empleando la expresión:

$$K_{\log} = K_b \exp \left\{ V_L \ln \left[\frac{(d_L - d_b)^3}{d_L^2 d_b} + 1 \right] + V_S \ln \left[\frac{(d_S - d_b)^3}{d_S^2 d_b} + 1 \right] \right\} \quad (\text{Ecuación 5.4})$$

Donde K_{\log} es la permitividad del CCTO, K_b la permitividad del borde de grano, V_L y V_S , las fracciones volumétricas de granos grandes y pequeños, y d_L , d_S y d_b , los tamaños de grano grande, pequeño y el espesor de borde de grano, respectivamente.

Para emplear este modelo se han asumido dos premisas: (1) el CCTO cerámico es un dieléctrico de barrera de capa y (2) el espesor de las barreras aislantes es igual en los granos grandes y pequeños. A pesar de que algunos autores consideran que la barrera aislante se extiende más allá de los bordes de grano, en este estudio se considera como barrera aislante el espacio intergranular determinado a partir de un análisis promedio de diversas micrografías MEB-EC. Los valores de permitividad obtenidos se compararon con los obtenidos experimentalmente en las muestras bajo estudio.

La constante dieléctrica teórica se calculó suponiendo diferentes valores de permitividad de fase intergranular en el rango de 15 a 80, indicados en la gráfica como un número junto a cada tendencia. No se han realizado hasta ahora medidas directas de la constante dieléctrica de la fase intergranular. Sin embargo, dicha fase está compuesta principalmente por una solución sólida de óxido de cobre y óxido de titanio y su constante dieléctrica se puede obtener mediante la ecuación de Maxwell-Wagner considerando los valores de constante dieléctrica del CuO y TiO_2 (18 y 90, respectivamente [36]). En este estudio se han supuesto distintos porcentajes de CuO y TiO_2 , dando lugar a valores de permitividad de borde de grano de 18, 30, 50, 60 y 80.

En la **figura 5.9** se observa la evolución de la constante dieléctrica a 1 kHz de las muestras CCTO-DC (círculos rojos unidos por una línea discontinua) junto con cinco tendencias de la constante dieléctrica calculados a partir del modelo IBLC bimodal.

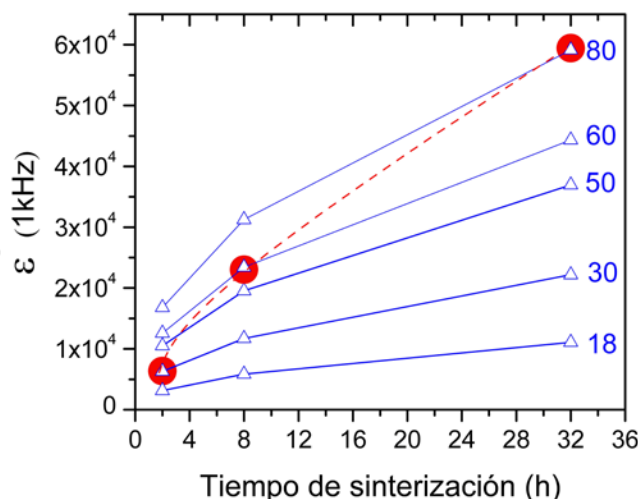


Figura 5.9. Evolución de la constante dieléctrica experimental con el tiempo de sinterización (círculos rojos, la línea roja es una guía para los ojos) junto al valor de constante dieléctrica calculada con el modelo IBLC bimodal para distintos valores de constante dieléctrica intergranular (líneas y triángulos azules).

Como se observa en la **figura 5.9**, los valores experimentales de constante dieléctrica no se ajustan a una única tendencia de las estimadas mediante el modelo IBLC bimodal, y presentan, además, una tasa de crecimiento mayor con el tiempo de sinterización que los valores calculados. A tiempos cortos de sinterización, la permitividad experimental se ajusta a valores de constante dieléctrica de la fase intergranular ~18, correspondientes a una fase intergranular compuesta fundamentalmente por óxido de cobre. Al aumentar el tiempo de sinterización, los valores experimentales se aproximan a valores de permitividad de la fase intergranular mayores, o lo que es lo mismo, se ajustan a composiciones intergranulares con mayor porcentaje de óxido de titanio. El valor experimental a tiempos de sinterización de 32 h, se ajusta al valor calculado suponiendo una constante dieléctrica de fase intergranular de 80, es decir, prácticamente compuesta por óxido de titanio.

Los resultados expuestos en la Fig.5.9 evidencian que un cambio en la constante dieléctrica de la fase intergranular del orden de 2.7 podría explicar la variación de la constante dieléctrica con el tiempo de sinterización en el CCTO cerámico. En este estudio se han empleado valores de constante dieléctrica correspondientes al CuO y TiO_2 , sin embargo medidas recientes de la constante dieléctrica del TiO_2 dopado con pequeñas cantidades de CuO muestran valores del orden de 90 [37,38]. Esto indica que el aumento de la constante dieléctrica de la barrera corresponde a una transformación prácticamente completa de la composición de la fase intergranular de fase rica en óxido de cobre (observado como el componente mayoritario del CCTO sinterizado a 2 h) a una fase rica en óxido de titanio. Esta evolución de la fase intergranular está en concordancia con la incorporación de los cationes cobre al interior de los granos descrita en la caracterización microestructural del CCTO.

Este estudio pone de manifiesto la evolución de la naturaleza de la fase intergranular, difícil de evaluar por medidas directas. Por otro lado, resultados del capítulo 4 mostraban que el interior de grano presenta una composición más próxima a la estequiométrica al aumentar el tiempo de sinterización, con una mayor concentración de Cu. Esto implica que el Cu de la fase intergranular tiende a incorporarse al interior de los granos con el tiempo de sinterización.

5.5 Comentarios finales

Las cerámicas CCTO-SC y CCTO-DC se han caracterizado eléctricamente tanto en corriente continua como en corriente alterna. El estudio de la curva I-V indica que para que las cerámicas presenten comportamiento no óhmico, es necesaria una microestructura de barreras finas homogéneamente distribuidas y con una composición química determinada. Así, las cerámicas CCTO-SC sinterizadas según un ciclo normal no presentan comportamiento rectificador de la curva I-V, mientras que las cerámicas CCTO-SC enfriadas bruscamente y las cerámicas CCTO-DC sinterizadas convencionalmente, exhiben comportamiento rectificador. La diferencia microestructural entre los dos tipos de CCTO también se pone de manifiesto al evaluar las propiedades dieléctricas y su evolución con el tiempo de sinterización. Las cerámicas CCTO-DC presentan mayores valores de

constante dieléctrica y menores pérdidas dieléctricas, así como una menor dependencia de las mismas con la frecuencia. Las dos series de cerámicas CCTO aumentan sus valores de constante dieléctrica al aumentar el tiempo de sinterización. El análisis de las propiedades dieléctricas de las cerámicas CCTO-DC sugiere que al disminuir el porcentaje de barreras rectificadoras de la curva I-V aumenta la constante dieléctrica y, de este modo, se ha definido el concepto de barreras dieléctricas activas como aquellas que influyen positivamente en el aumento de la permitividad. Estas barreras varían proporcionalmente con la disminución de resistividad de los bordes de grano para las muestras de mayor tiempo de sinterización. El análisis anterior no implica que las barreras rectificadoras no sean dieléctricamente activas, sólo refleja la existencia de barreras que por su espesor y composición son dieléctricamente activas pero no rectificadoras en el sentido de una barrera Schottky. Las cerámicas CCTO-SC poseen barreras dieléctricas activas pero no rectifican la curva I-V debido al gran espesor del borde de grano. Por último, empleando el modelo IBLC bimodal, se ha calculado la evolución con el tiempo de sinterización del valor de la constante dieléctrica en cerámicas CCTO-DC, suponiendo diferentes composiciones químicas de la fase intergranular. Se ha evidenciado que la naturaleza química de la fase intergranular evoluciona al aumentar el tiempo de sinterización, siendo un factor relevante a la hora de modelizar el comportamiento de la constante dieléctrica. De esta forma, el modelo IBLC bimodal requiere añadir una modificación basada en la variación del valor de la constante dieléctrica de la fase intergranular, para interpretar la respuesta de la constante dieléctrica del CCTO.

Bibliografía

-
- [1] V. V. Daniel, “*Dielectric Relaxation*”, Ed. Academic, New York (1967).
- [2] W. D. Kingery, “*Introduction to ceramics*”, Ed. Wiley, 2nd ed., New York (1976).
- [3] S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus y A. Loidl, “*Colossal dielectric constants in single-crystalline and ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ investigated by broadband dielectric spectroscopy*”, J. Appl. Phys., **103**, 084107 (2008).
- [4] T. T. Fang y H. K. Shiao, “*Mechanism for developing the boundary barrier layers of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, J. Am. Ceram. Soc., **87**, 2072-2079 (2004).
- [5] P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. G. Ebbinghaus y A. Loidl, “*Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, Phys. Rev. B, **70**, 172102 (2004).
- [6] Y. Q. Tan, J. L. Zhang, W. T. Hao, G. Chen, W. B. Su y C. L. Wang, “*Giant dielectric-permittivity property and relevant mechanism of $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*” Mater. Chem. Phys., **124**, 1100-1104 (2010).
- [7] S. Shao, J. Zhang, P. Zheng, C. Wang, J. Li y M. Zhao, “*High permittivity and low dielectric loss in ceramics with the nominal compositions of $\text{CaCu}_{3-x}\text{La}_{2x/3}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, Appl. Phys. Lett., **91**, 042905 (2007).
- [8] S. Liu, Z. Xiu, J. Liu, F. Xu, W. Yu, J. Yu y G. Feng, “*Combustion synthesis and characterization of perovskite SrTiO_3 nanopowders*”, J. Alloys Compd., **457**, L12–L14 (2008).
- [9] J. Mohamed, S. D. Hutagalung, M. F. Ain, K. Deraman y Z. A. Ahmad, “*Microstructure and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic*” Mat. Lett., **61**, 1835–1838 (2007).
- [10] S. Guillemet-Fritsch, T. Lebey, M. Boulus y B. Durand, “*Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ based multiphased ceramics*”, J. Eur. Ceram. Soc., **26**, 1245–1257 (2006).
- [11] L. Ni, X. M. Chen, X. Q. Liu y R. Z. Hou, “*Microstructure-dependent giant dielectric response in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*”, Solid State Commun., **139**, 45-50 (2006).
- [12] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F.D. Morrison y A. R. West, “ *$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor*”, Appl. Phys. Lett., **80**, 2153-2155 (2002).
- [13] S. Y. Chung, S. J. Kim y L. Kang, “*Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate*”, Nature Mater., **3**, 774–778 (2004).
- [14] S. Y. Chung, J. H. Choi y J. K. Choi, “*Tunable current-voltage characteristics in polycrystalline calcium copper titanate*”, Appl. Phys. Lett., **91**, 091912 (2007).

- [15] G. Zang, J. Zhang, P. Zheng, P. Wang y C. Wang, “*Grain boundary effect on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*”, . Phys. D: Appl. Phys., **38**, 1824 (2005)
- [16] Tesis doctoral: “*Control de la microestructura funcional en varistores cerámicos de alto voltaje basados en $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$* ”, M. Peiteado. U.A.M. (2004).
- [17] D. R. Clarke, “*Varistor ceramics*”, J. Am. Chem. Soc., **82**, 485-502 (1999).
- [18] Y. H. Lin, J. Cai, M. Li, C. W. Nan, y J. He, “*High dielectric and nonlinear electrical behaviors in TiO_2 -rich $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*”, Appl. Phys. Lett., **88**, 172902 (2006).
- [19] M. A. Ramirez, P. R. Bueno, R. Tararam, A. A. Cavalleiro, E. Longo y J. A. Varela “*Evaluation of the effect of the stoichiometry ratio Ca/Cu on the electrical and microstructural properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system*”, J. Phys. D: Appl. Phys., **42**, 185503 (2009).
- [20] M. A. Ramirez, P. R. Bueno, E. Longo y J. A. Varela, “*Conventional and microwave sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ ceramic composites: non-ohmic and dielectric properties*”, J. Phys. D: Appl. Phys., **41**, 152004 (2009).
- [21] Tesis Doctoral: “*Caracterización Eléctrica de Semiconductores Policristalinos. Aplicación al ZnO* ”, D. Fernández Hevia. Departamento de Física Aplicada, U.P.M. (2004).
- [22] E. R. Leite, A. M. Nascimento, P.R.Bueno, E. Longo y J. A. Varela “*The influence of sintering process and atmosphere on the non-ohmic properties of SnO_2 based varistor*”, J. Mater. Sci. Mater. Electronics, **10**, 321-327 (1999).
- [23] P. R. Bueno, E. R. Leite, M. M. Oliveira , M. O. Orlandi y E. Longo, “*Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism*”, Appl. Phys. Lett., **79**, 48-50 (2001).
- [24] L. T. Mei, H. I. Hsiang y T. T. Fang, “*Effect of Copper-Rich Secondary Phase at the Grain Boundaries on the Varistor Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics*”, J. Am. Ceram. Soc., **91**, 3735-3737 (2008).
- [25] Y. Lin, J. Cai, M. Li, C. Nan y J. He, “*Grain boundary behaviour in varistor-capacitor TiO_2 -rich $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*”, J. Appl. Phys., **103**, 074111 (2008).
- [26] M. A. Ramirez, P. R. Bueno, J. A. Varela y E. Longo, “*Non-Ohmic and dielectric propoerties of $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system*”, Appl. Phys. Lett., **89**, 212102 (2006).

- [27] A Sen, U. N. Maiti, R. Thapa y K. K. Chattopadhyay, “Effect of vanadium doping on the dielectric and nonlinear current-voltage characteristics of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics”, J. Alloys Compd., **506**, 853-857 (2007).
- [28] I. D. Kim, A. Rothschild y H. L. Tuller, “Direct current bias effects on grain boundary Schottky barriers in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, Appl. Phys. Lett., **88**, 072902 (2006).
- [29] M. Peiteado, J. Fernandez y A. C. Caballero, “Varistors based in the $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ system: Microstructure control and properties”, J. Eur. Ceram. Soc., **27**, 3867-3872 (2007).
- [30] T. B Adams, D. C Sinclair y A. R. West “Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics”, Adv. Mater., **14**, 1321-1323 (2002).
- [31] M. H. Wangbo y M. A. Subramanian, “Structural model of planar defects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ exhibiting a giant dielectric constant”, Chem. Mater., **18**, 3257-3260 (2006).
- [32] S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng y C. L. Wang, “Effect of Cu-stoichiometry on the dielectric and electric properties in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics”, Solid State Commun., **142**, 281-286 (2007).
- [33] C. K. Yeoh, M. F. Ahmad y Z. A. Ahmad, “Effects of Cu y Ti excess on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ prepared using a wet chemical method”, J. Alloys Compd., **443**, 155-160 (2007).
- [34] L. Marchin, S. Guillemin-Fritsch, B. L. Durand, A. A. Evchenko, A. Navrotsky y T. Lebey, “Grain growth-controlled giant permittivity in soft chemistry $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics” J. Am. Ceram. Soc., **91**, 485-489 (2008).
- [35] M. J. Pan y B. A. Bender, “A bimodal grain size model for predicting the dielectric constant of calcium copper titanate ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., **88**, 611-2614 (2005).
- [36] R. D. Shannon, “Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides”, J. Appl. Phys., **73**, 348-366 (1993).
- [37] D. W. Kim, B. Park, J. H. Chung y K. S. Hong, “Mixture behaviour of d microwave dielectric properties in the low fired $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ system”, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 2696-2700 (2000).
- [38] C. K. Shin, y Y. K. Paek, “Effect of CuO on the sintering behaviour and dielectric characteristics of titanium dioxide”, Int. J. Appl. Ceram. Technol., **6**, 463-469 (2006).

CAPÍTULO 6

EFFECTO DEL DOPADO EN LA ESTRUCTURA, MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE CERÁMICAS TIPO $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

6. EFECTO DEL DOPADO EN LA ESTRUCTURA, MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE CERÁMICAS TIPO $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

En este capítulo se abordará el efecto del dopado en la estructura, microestructura y propiedades eléctricas del CCTO. Para ello se han preparado dos composiciones CCTO-SC en las que un 1% de las posiciones atómicas del Ti^{4+} se han sustituido por Fe^{3+} y Nb^{5+} respectivamente; de aquí en adelante estas composiciones se denominarán por sus acrónimos respectivos como CCTOF y CCTON. Estas composiciones dopadas se han sintetizado con una sola etapa de calcinación, para comparar el efecto que el dopante ejerce sobre la formación de la fase secundaria y por tanto sobre la densificación, microestructura y desarrollo de la respuesta eléctrica.

6.1 Caracterización estructural y microestructural

Los materiales dopados con Fe_2O_3 y Nb_2O_5 se sinterizaron durante 2, 4, 16 y 32 h, presentando todas las cerámicas valores de densidad del orden de las cerámicas CCTO-SC, > 95% de la densidad teórica, con pérdidas de peso ~0.3 %. En este sentido no se observan diferencias de comportamiento respecto a las muestras sin dopar o entre las muestras dopadas.

En la [figura 6.1](#) se presentan los difractogramas de las cerámicas CCTOF sinterizadas a distintos tiempos. En todo el rango de tiempos de sinterización medido las cerámicas presentan los picos correspondientes a la perovskita CCTO, sin observarse trazas de Fe_2O_3 residual, si bien, como observamos en la caracterización por DRX en las cerámicas CCTO-SC y CCTO-DC en el capítulo 4, es posible que no se detecten con este tipo de representación. Para realizar un análisis más exhaustivo de los difractogramas se representó la intensidad de señal en escala logarítmica, resolviendo el ruido de los espectros y magnificando la señal de las fases secundarias, [figura 6.2](#).

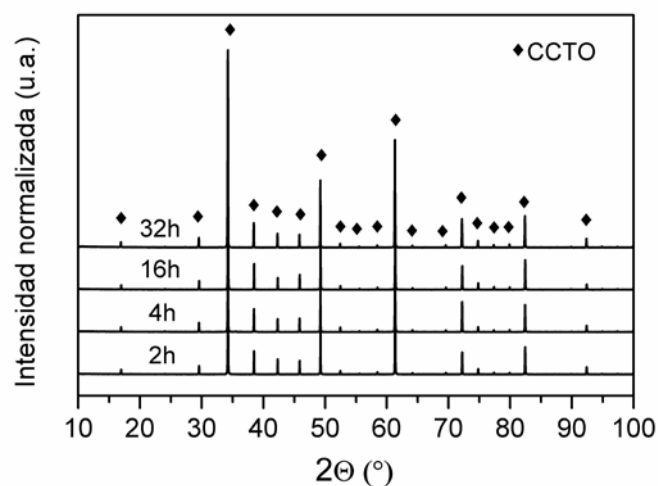


Figura 6.1. Difractogramas correspondientes a las cerámicas CCTOF sinterizadas a tiempos comprendidos entre 2 y 32 h.

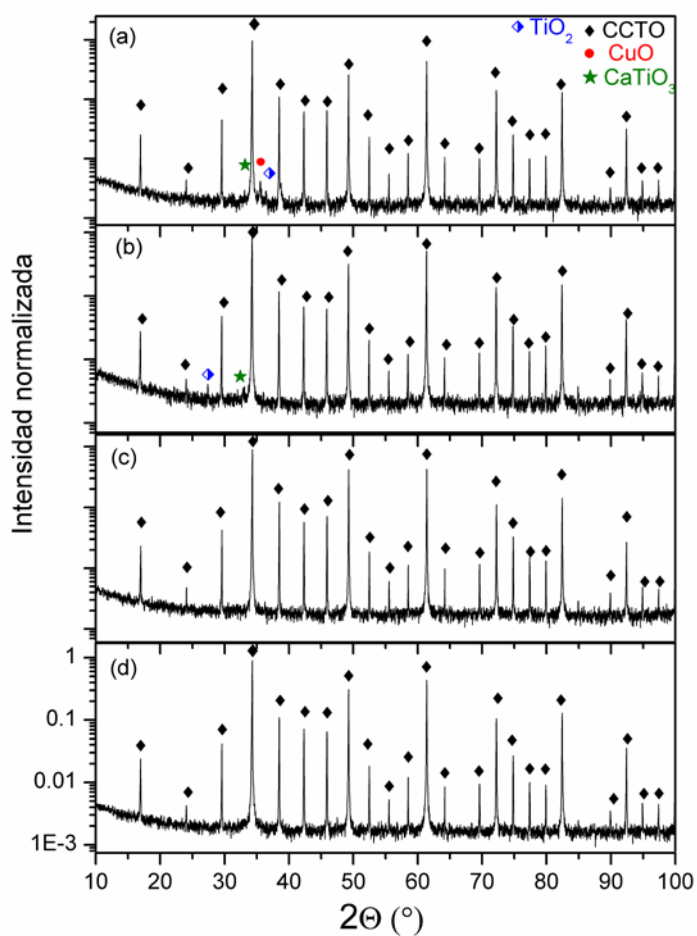


Figura 6.2. Difractogramas, en escala logarítmica, correspondientes a las cerámicas CCTOF sinterizadas a 1100°C durante (a) 2 h (b) 4h (c) 16 h y (d) 32 h.

En las cerámicas sinterizadas durante 2 h, **Fig.6.2.a**, se aprecian restos de materias primas que no se han incorporado en solución sólida, TiO_2 rutilo y CuO , así como trazas del intermedio de reacción estable CaTiO_3 . A tiempos de sinterización de 4 h, **Fig.6.2.b**, aparecen restos de TiO_2 y CaTiO_3 mientras que en cerámicas sinterizadas durante 16 h se aprecian únicamente trazas asociadas a TiO_2 , **Fig.6.2.c**. En todos los casos, la intensidad de la señal de las impurezas es inferior al 0.3% del pico máximo de la perovskita CCTO. En la cerámica sinterizada durante 32 h no se aprecian picos correspondientes a otras fases, **Fig.6.2.d**. El tipo de impurezas (restos de materias prima sin reaccionar e intermedio de reacción) presentes en las cerámicas dopadas con Fe_2O_3 es menor y de distinta naturaleza al encontrado en las cerámicas CCTO-SC sinterizadas en el mismo rango de tiempos (**Fig.4.10**). El dopado con Fe^{3+} favorece la incorporación de CuO en la red de la perovskita CCTO, como se infiere de la ausencia de picos correspondientes a dicho óxido a tiempos de sinterización por encima de 2 h. La presencia de CaTiO_3 es menor y, a diferencia de las cerámicas CCTO-SC, en cerámicas CCTOF aparecen restos de TiO_2 rutilo, si bien estos se encuentran en un porcentaje muy pequeño.

Los difractogramas de las cerámicas CCTON sinterizadas a distintos tiempos se presentan en la **figura 6.3**. En todos los casos se observan los picos correspondientes a la perovskita CCTO, sin apreciarse evidencias de picos correspondientes a restos de Nb_2O_5 .

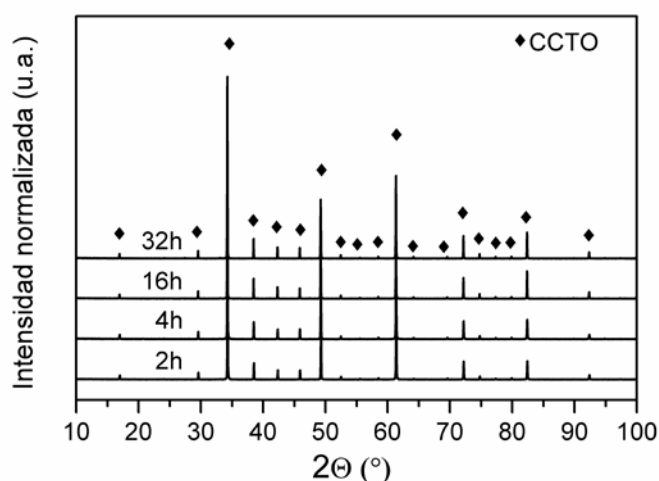


Figura 6.3. Difractogramas correspondientes a las cerámicas CCTON sinterizadas a tiempos comprendidos entre 2 y 32 h.

La representación de los difractogramas en escala logarítmica se observa en la **figura 6.4**.

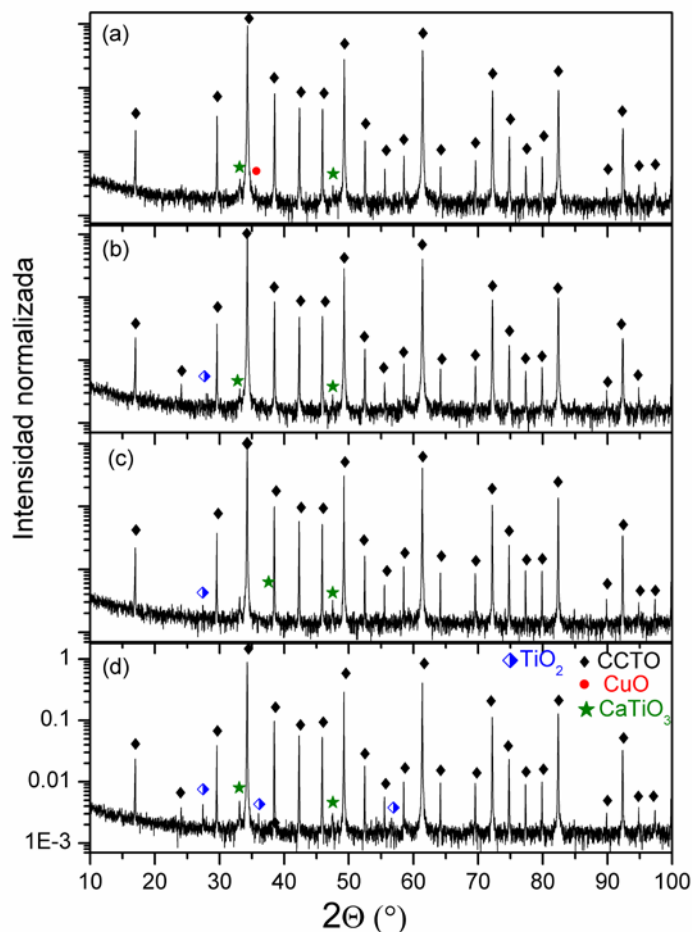


Figura 6.4. Difractogramas, en escala logarítmica, correspondientes a las cerámicas CCTON sinterizadas a 1100 °C durante (a) 2 h (b) 4 h (c) 16 h y (d) 32 h.

Al igual que ocurriera en las cerámicas dopadas con Fe_2O_3 , las cerámicas CCTON presentan distinta cantidad y naturaleza de impurezas que las cerámicas CCTO-SC. El dopado con Nb_2O_5 , del mismo modo que el Fe_2O_3 , favorece la incorporación de CuO en la perovskita ya a tiempos de sinterización de 2 h. Sin embargo, la presencia de CaTiO_3 y TiO_2 rutilo fuera de la red de la perovskita se mantiene hasta tiempos de sinterización de 32 h, siendo en las cerámicas CCTON más evidentes los picos correspondientes al TiO_2 que en las cerámicas CCTOF o las cerámicas CCTO-SC. El dopado con Nb^{5+} en posiciones de Ti^{4+} crea vacantes en posiciones A para compensar la carga de la estructura, aspecto que

favorecería la presencia de CuO , sin embargo, la incorporación de dopantes donadores como el Nb^{5+} se traduce en una menor incorporación de TiO_2 a la fase perovskita.

En la [figura 6.5](#) se presenta la evolución del tamaño de cristalito y del parámetro de red con el tiempo de sinterización para las cerámicas CCTOF y CCTON. La evolución del tamaño de cristalito, [Fig.6.5.a](#), es diferente en las cerámicas CCTOF y CCTON. En las cerámicas dopadas con Fe_2O_3 el tamaño de cristalito aumenta ligeramente de 2 a 16 h y luego disminuye a 32 h, siguiendo la misma tendencia que las cerámicas CCTO-SC. Las cerámicas CCTON presentan un aumento significativo del tamaño de cristalito al aumentar el tiempo de sinterización de 2 a 16 h, momento en que el tamaño medio de cristalito se estabiliza.

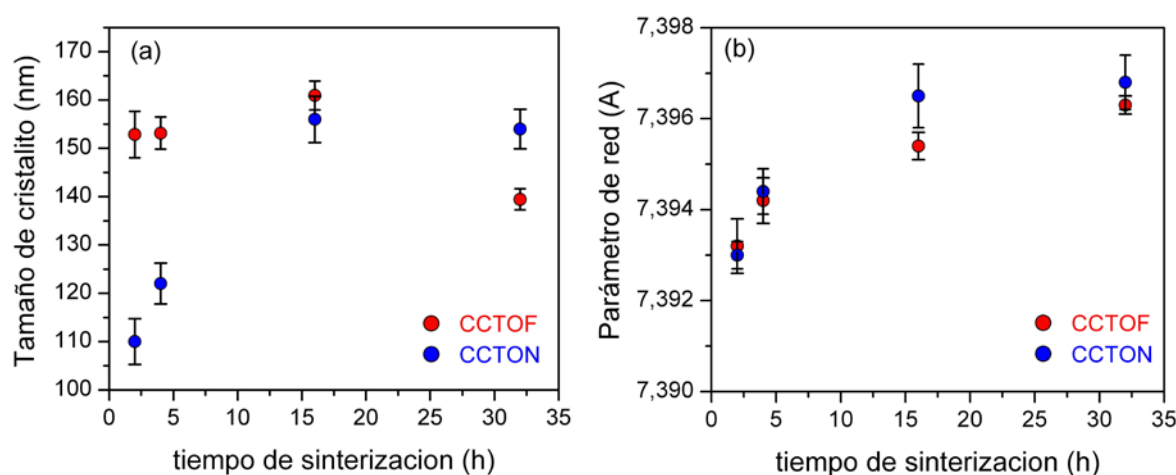


Figura 6.5. (a) Evolución del tamaño de cristalito con el tiempo de sinterización en cerámicas CCTOF y CCTON. (b) Evolución del parámetro de red con el tiempo de sinterización en cerámicas CCTOF y CCTON.

La evolución del parámetro de red con el tiempo de sinterización, [Fig.6.5.a](#), sigue la misma tendencia en cerámicas CCTOF, CCTON y CCTO-SC. En los tres casos al aumentar el tiempo de sinterización aumenta el valor de parámetro de red, alcanzándose valores ligeramente superiores en las cerámicas dopadas. Este hecho indica que la incorporación de los dopantes en la red cristalina del CCTO se produce, preferentemente, durante la etapa de sinterización. El aumento del parámetro de red del CCTO al introducir

dopantes es debido a la diferencia de radio iónico entre los cationes Ti^{4+} y Nb^{5+} y Fe^{3+} ($r\text{Ti}^{4+} = 0.605\text{\AA}$; $r\text{Nb}^{5+} = 0.64\text{\AA}$; $r\text{Fe}^{3+} = 0.68\text{\AA}$) [1]. Además, la incorporación de dopantes modifica la distancia y ángulo de enlace, del enlace O-B-O, aumentando la distorsión del octaedro y por tanto el parámetro de red. La microestructura de las cerámicas CCTOF y CCTON se analizó mediante MEB-EC, como se observa en la [figura 6.6](#).

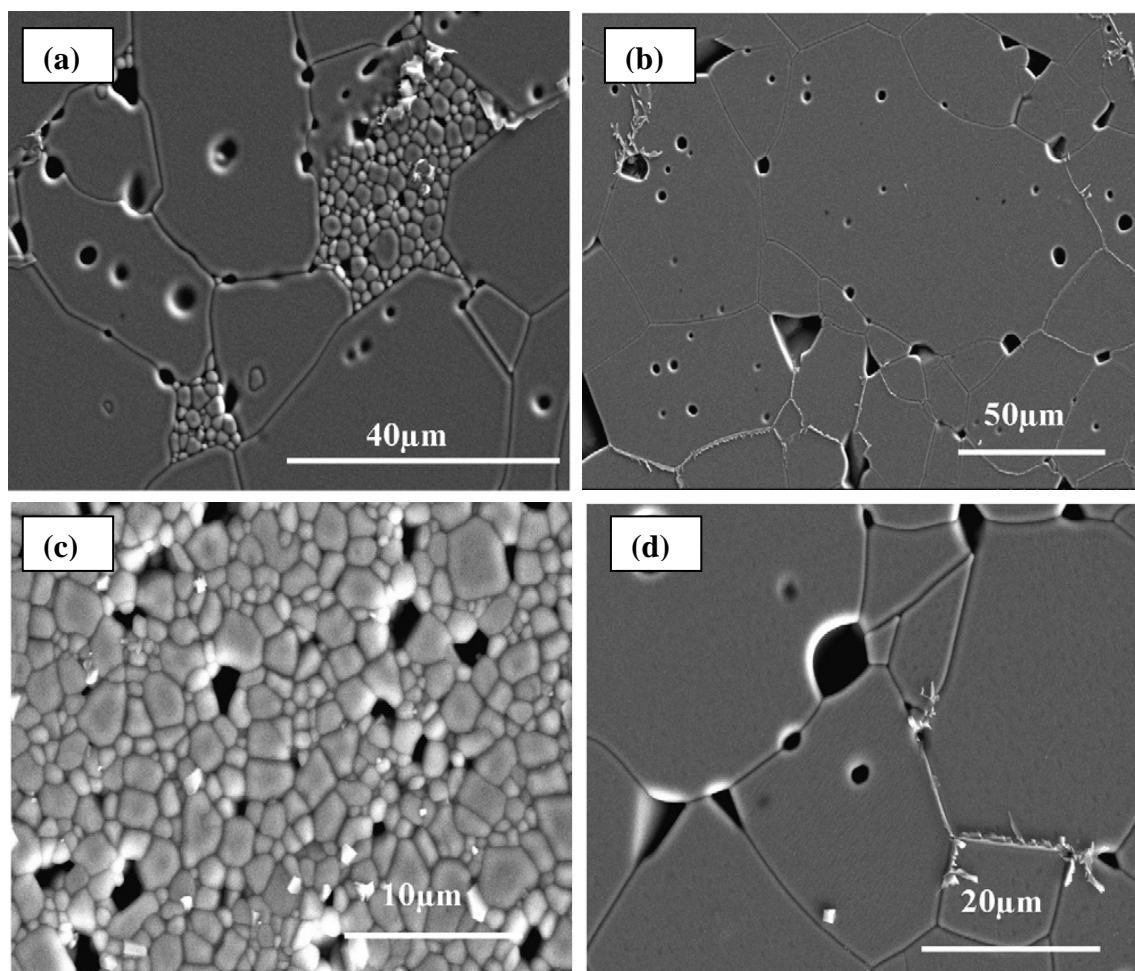


Figura 6.6. Micrografías de MEB-EC de cerámicas CCTOF sinterizadas durante (a) 2 h y (b) 32 h y cerámicas CCTON sinterizadas durante (c) 2 h y (d) 32 h.

La evolución microestructural de las cerámicas dopadas con el tiempo de sinterización es similar a la descrita para las cerámicas CCTO-SC y CCTO-DC, diferenciándose de estas en los tamaños de grano finales alcanzados. En las cerámicas CCTOF a tiempos cortos de sinterización, el tamaño de grano es fuertemente bimodal, al igual que ocurría en las cerámicas CCTO-SC. A tiempos de sinterización de 2 h, las

cerámicas CCTOF, presentan granos pequeños de $\sim 1 \mu\text{m}$ junto a granos grandes de $\sim 30 \mu\text{m}$, Fig.6.6.a. Este carácter bimodal tiende a disminuir al aumentar el tiempo de sinterización y el sistema presenta a 32 h un tamaño de grano más homogéneo, con una distribución de tamaños de grano entre 20-60 μm , Fig.6.6.b. A tiempos cortos de sinterización, Fig.6.6.c, las cerámicas CCTON presentan un crecimiento de grano limitado con una gran homogeneidad en el tamaño de grano medio de $\sim 1 \mu\text{m}$, que coincide con el tamaño de los granos pequeños en las cerámicas CCTOF. Al aumentar el tiempo de sinterización el tamaño de grano crece considerablemente, alcanzando valores con una distribución de tamaños de grano entre ~ 15 -50 μm , Fig.6.6.d. El tamaño de grano final alcanzado en las cerámicas dopadas es menor que el de las cerámicas CCTO-SC, $\sim 150 \mu\text{m}$, indicando que los dopantes modifican la cinética de crecimiento de grano. Este efecto es más acusado en las cerámicas CCTON que presentan un tamaño de grano menor y más homogéneo.

La presencia de fase intergranular en cerámicas dopadas es mucho menor que en las cerámicas CCTO-SC, incluso a tiempos de sinterización cortos, en consonancia con la información extraída de los difractogramas de rayos X. La mejora en el control microestructural se puede atribuir a diferentes factores que pueden ser complementarios: (1) en las cerámicas dopadas, el grano crece más lentamente que en las cerámicas sin dopar debido a que la red cristalina tiende a acomodar los dopantes. (2) Los dopantes favorecen la incorporación de cationes Cu en la perovskita de CCTO limitando la formación de la fase secundaria rica en CuO, si bien las cerámicas dopadas siguen presentando, en parte, porosidad atrapada en el interior de los granos. (3) El dopante modifica la viscosidad y reactividad de la fase secundaria.

Las cerámicas CCTOF y CCTON sinterizadas a distintos tiempos se caracterizaron mediante espectroscopía Raman. La teoría de grupos predice que los modos activos en Raman están distribuidos según la representación irreducible $2A_g + 2E_g + 4F_g$ si bien, como se observó en las cerámicas sin dopar, sólo se observan cinco de estos modos que corresponden a vibraciones del octaedro de TiO_6 . Estos son [2]:

Rotación del octaedro TiO_6 : $A_g(1)$ (427 cm^{-1}), $F_g(2)$ (405 cm^{-1}), $A_g(2)$ (512 cm^{-1})

Deformación Ti-O-Ti del octaedro: $F_g(3)$ (574 cm^{-1}), $F_g(4)$ (708 cm^{-1})

En la [figura 6.7](#) se muestran los espectros Raman promedio de las cerámicas CCTOF sinterizadas durante 2, 16 y 32 h. Estos espectros se han realizado con el equipo micro Raman, HORIBA Jobin Yvon T64000.

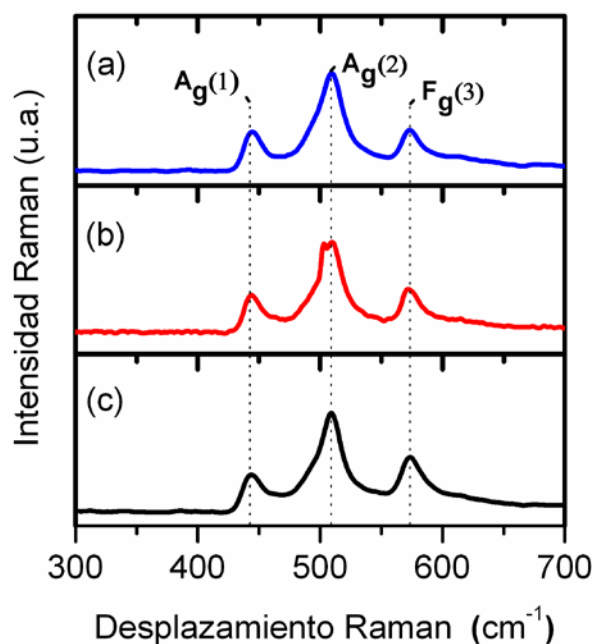


Figura 6.7. Espectros Raman promedio de las cerámicas CCTOF sinterizadas durante (a) 2 h (b) 16 h y (c) 32 h.

Los espectros Raman de las cerámicas CCTOF presentan un ligero aumento en la intensidad de la banda $F_g(3)$ con el tiempo de sinterización. Esta tendencia se asocia, al igual que en las cerámicas CCTO-SC, a la incorporación de los cationes de la fase secundaria al interior de grano. La menor presencia de fase secundaria en las cerámicas CCTOF, justifica que la variación de intensidad de las bandas $F_g(3)$ con el tiempo de sinterización sea menos pronunciada.

El análisis de los granos de las cerámicas CCTOF empleando espectroscopía Raman confocal, indica que los bordes de grano de las cerámicas CCTOF sinterizadas durante 2 h presentan trazas de Fe_2O_3 . Los resultados del análisis se muestran en la [figura 6.8](#). En la [Fig.6.8.a](#), se presenta la micrografía de la cerámica bajo estudio, destacándose con dos recuadros las regiones concretas bajo análisis. En estas regiones se evidencian tres espectros Raman diferentes, el rojo y azul correspondiente a distintos granos de CCTOF, tal como se

describió para las cerámicas CCTO-SC en el capítulo 4, y un espectro verde correspondiente a la fase Fe_2O_3 hematita [3], Fig.6.8.b.

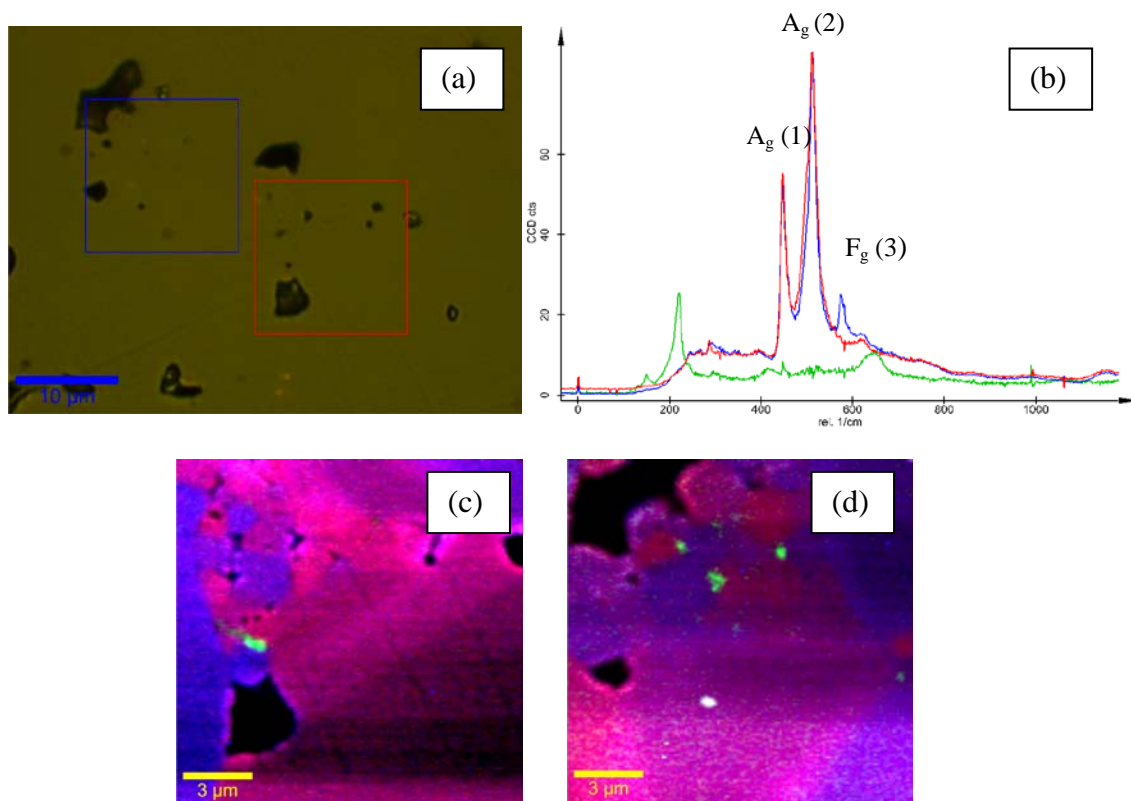


Figura 6.8. Espectros Raman del interior de grano de una cerámica CCTOF sinterizada durante 2 h.

A pesar de que la cerámica no se ha atacado térmicamente, los mapas de colores asociados a distintos espectros Raman, Fig.6.8.c y Fig.6.8.d, delimitan claramente las fronteras de grano. De esta forma se puede afirmar que las trazas de Fe_2O_3 se localizan en los puntos triples. Este hecho sólo se ha observado en las muestras sinterizadas durante 2 h, indicando que con el tiempo de sinterización se incorpora toda la fase de Fe_2O_3 al interior de grano. Así, la espectroscopía Raman complementa la información estructural obtenida mediante DRX.

El estudio de espectroscopía Raman para las cerámicas CCTON sinterizadas a distintos tiempos se observa en la figura 6.9. Al igual que ocurre con las cerámicas CCTOF, al aumentar el tiempo de sinterización aumenta ligeramente la intensidad de la banda F_g (3), indicativo de la evolución de la estequiometría del material con el tiempo de sinteri-

zación. Esta tendencia estaría de acuerdo con el incremento del parámetro de red observado, que indica la incorporación de dopantes en la red de la perovskita.

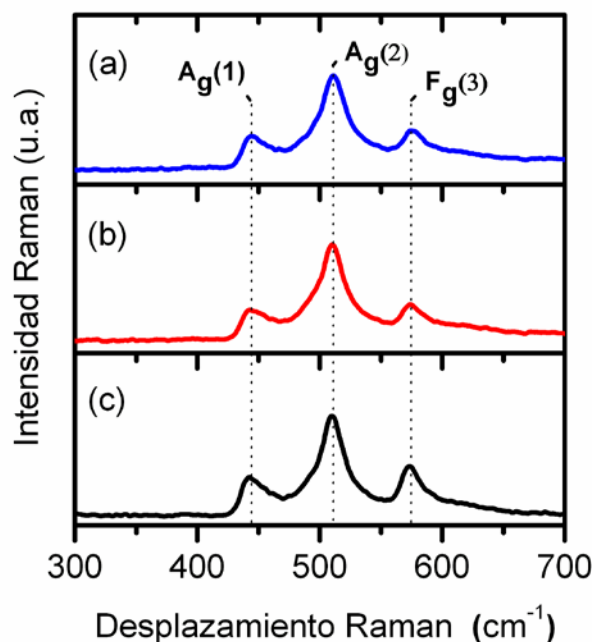


Figura 6.9. Espectros Raman promedio de las cerámicas CCTON sinterizadas durante (a) 2 h (b) 16 h y (c) 32 h.

El estado de oxidación de las cerámicas CCTOF y CCTON sinterizadas durante 32 h se evaluó mediante Espectroscopía de Emisión Fotoelectrónica, XPS, en vacío y temperatura ambiente. Este estudio se ha realizado únicamente para las muestras sinterizadas durante 32 h donde la estructura ha evolucionado completamente, comparándose los resultados con los obtenidos para el CCTO-SC sin dopar. Además, se analizó una pastilla de CCTOF sinterizada durante 32 h y posteriormente molturada en seco hasta un tamaño de partícula $< 5\mu\text{m}$, CCTOFp. De esta forma se puede evaluar el efecto de la creación de nuevas superficies y su consecuente exposición al aire sobre el estado de oxidación de los cationes bajo estudio. Los resultados obtenidos se presentan en la [figura 6.10](#).

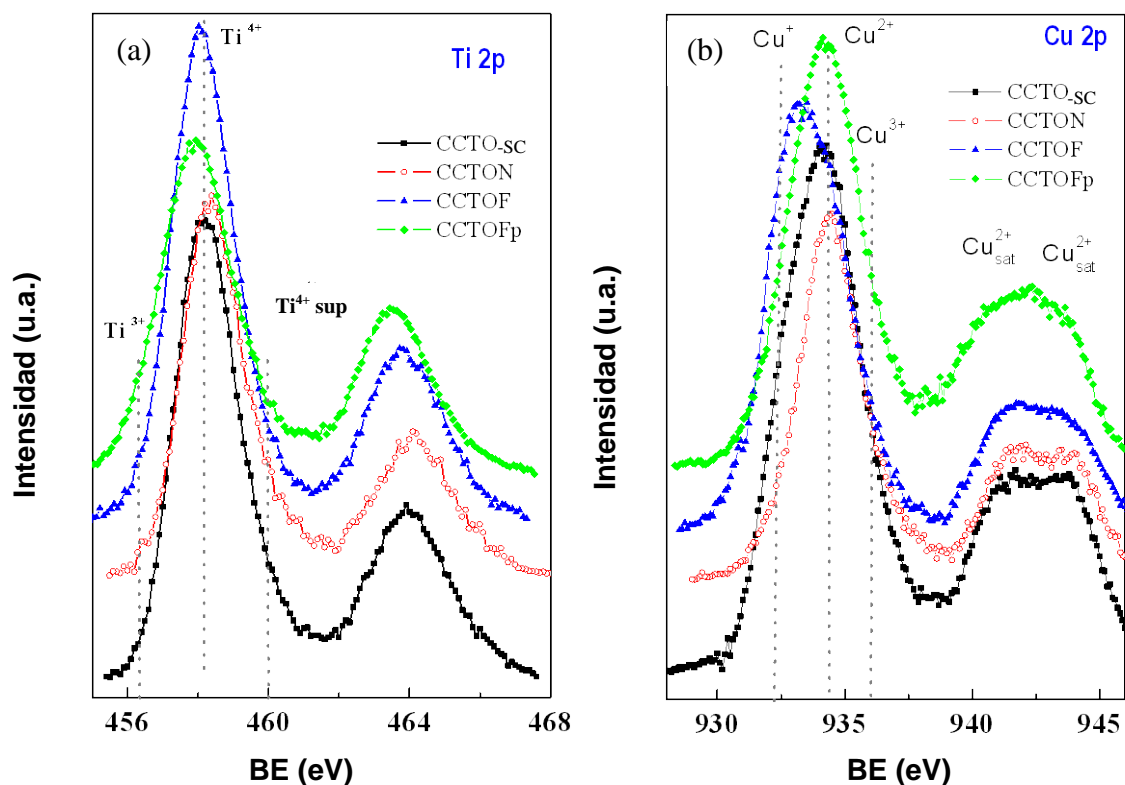


Figura 6.10. Espectros XPS de Cu y Ti para las cerámicas CCTO-SC, CCTOF, CCTOFp y CCTON (a) Estudio del pico $\text{Ti}2p_{3/2}$ (b) Estudio del pico $\text{Cu}2p_{3/2}$.

En la [Fig.6.10.a](#) se presenta el estudio correspondiente al pico $\text{Ti}2p$. La presencia de tres tipos de titanio: Ti^{4+} octaédrico (457.9 eV) como especie mayoritaria, Ti^{4+} superficial (459.4 eV) en pequeña cantidad y Ti^{3+} (456.6 eV) como especie minoritaria, se ha detectado tanto en CCTO-SC como en CCTOF, mientras que en CCTON la cantidad de Ti^{3+} es prácticamente despreciable debido a la naturaleza oxidativa del Nb^{5+} . En la cerámica CCTOF molturada, CCTOFp, la cantidad de titanio reducido aumenta a expensas de la disminución de la cantidad de Ti^{4+} superficial. La presencia de Ti^{3+} provoca dos efectos; por una lado distorsiona la red cristalina debido a la diferencia de radio iónico con el Ti^{4+} y por otro lado, provoca la creación de vacantes de oxígeno y de enlaces del tipo $\text{Ti}^{3+}\text{-O-Ti}^{4+}$.

En el espectro del pico $\text{Cu}2p$ se aprecia la presencia de distintos estados de oxidación para el cobre: Cu^{2+} (934.4 eV), Cu^+ (932.8 eV) y Cu^{3+} (935.1 eV), [figura 6.10.b](#).

En el CCTO-SC el estado de oxidación mayoritario es Cu^{2+} , apareciendo pequeñas cantidades de Cu^+ . En el CCTOF la cantidad de Cu^{2+} y Cu^+ que se observa es similar, mientras que en el CCTON el estado de oxidación más importante es Cu^{2+} y el minoritario Cu^{3+} , que corresponde a entornos de cobre deficientes en oxígeno, de acuerdo con estudios descritos por otros autores [4,5]. El hecho de que el CCTOFp presente como estado mayoritario de oxidación el Cu^{2+} es indicativo de que los cationes en las superficies expuestas al aire son más susceptibles a la oxidación que los que se encuentran en el interior del material.

Se debe tener en cuenta que XPS es una técnica de análisis superficial que sólo considera las capas atómicas más externas y, por este motivo, y para comprobar si los resultados obtenidos con XPS son representativos de lo que ocurre en el material tal y como se observó en el capítulo 4, se empleó también como técnica de caracterización en volumen XANES. La [figura 6.11](#) recoge el borde de absorción del cobre obtenido por XANES para las cerámicas CCTOF.

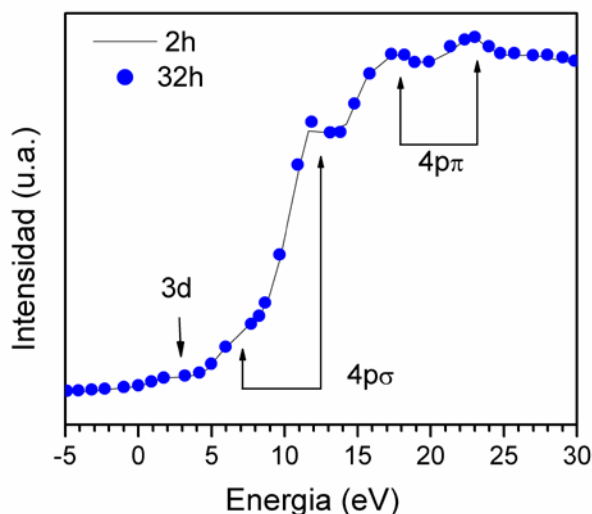


Figura 6.11. Espectros XANES para las cerámicas CCTOF sinterizadas durante 2 y 32 h.

En todos los espectros, para poder establecer una comparación, se ha normalizado la intensidad al valor de 9.0 keV. Los espectros XANES de las cerámicas sinterizadas durante 2 y 32 h presentan el mismo borde de absorción de cobre indicando que no se

aprecian diferencias en el estado de oxidación de dicho catión con el tiempo de sinterización. La presencia de Cu^+ debería observarse por la existencia de un pico simple alrededor de 10 eV [6]. La ausencia de este pico indica que no existe Cu^+ o que la concentración de iones cobre con dicho estado de oxidación es tan pequeña que no se detecta con esta técnica.

La caracterización estructural y microestructural de las cerámicas dopadas, CCTOF y CCTON, refleja una evolución de los materiales con el tiempo de sinterización muy similar a la descrita en el capítulo 4 para las cerámicas tipo CCTO-SC. El análisis de DRX en escala logarítmica indica trazas de fase secundarias o restos de materias primas sin reaccionar que en el caso de las cerámicas CCTOF desaparecen con el tiempo de sinterización, mientras que la presencia de TiO_2 se mantiene a 32 h en la cerámica CCTON, si bien en todos los casos se encuentran en porcentajes poco relevantes. El tamaño de grano medio de las cerámicas dopadas es menor que el de sus análogas sin dopar, CCTO-SC, debido a que los dopantes favorecen la incorporación del CuO en la estructura y se inhibe el crecimiento exagerado de grano. El dopado con Fe_2O_3 daría lugar a un mecanismo de compensación de carga que favorece la presencia de Ti^{3+} , como revela la caracterización mediante XPS, así como restos de Cu^+ , cuya presencia no ha sido corroborada en volumen empleando espectroscopía XANES.

6.2 Caracterización eléctrica

Una vez descritas la estructura y microestructura de las cerámicas dopadas se puede abordar el estudio de su respuesta eléctrica. La caracterización eléctrica permite conocer en mayor profundidad la microestructura de los materiales, así como evaluar el efecto del dopado en la respuesta funcional de los mismos. De este modo, se caracterizó la respuesta eléctrica en corriente continua y corriente alterna para las cerámicas CCTOF y CCTON sinterizadas a distintos tiempos, comparándose los resultados con los obtenidos para cerámicas CCTO-SC con el fin de evidenciar con mayor claridad el efecto del dopado en las cerámicas tipo CCTO.

6.2.1 Caracterización eléctrica por espectroscopía de impedancia

La caracterización dieléctrica se ha realizado a temperatura ambiente y a baja temperatura en el rango de 105-300 K, por ser un intervalo de temperatura en que los mecanismos extrínsecos se ven minimizados y se evidencia la conducción intrínseca del material. En estas medidas se ha ampliado el barrido de frecuencias al rango 10^{-2} - 10^7 Hz, para poder observar los fenómenos de baja frecuencia.

En la [figura 6.12](#) se observa la evolución de las propiedades dieléctricas para las cerámicas CCTOF en un rango de frecuencia de 10^{-2} - 3×10^6 Hz. Al igual que ocurría en las cerámicas CCTO-SC, al aumentar el tiempo de sinterización aumenta el valor de la constante dieléctrica en todo el rango de frecuencias bajo estudio, destacando los altos valores que presenta la cerámica sinterizada durante 32 h que alcanza a 1 kHz valores $\geq 10^6$. La permitividad y las pérdidas dieléctricas son fuertemente dependientes con la frecuencia y así, al aumentar la frecuencia de medida, disminuye el valor de permitividad, siendo este descenso más significativo en el rango de 10^{-2} - 10^2 Hz, correspondiente a regiones de borde de grano. Las pérdidas dieléctricas presentan los valores más altos en dicha zona de baja frecuencia. Tanto la constante dieléctrica real, ϵ' , asociada a fenómenos capacitivos, como la constante dieléctrica imaginaria, ϵ'' , asociada a fenómenos conductivos, aumentan con el tiempo de sinterización y disminuyen en cada caso con la frecuencia, con la que muestran una fuerte dependencia, [figura 6.12.c-d](#). La ϵ'' y las pérdidas dieléctricas exhiben la misma tendencia con la frecuencia, indicando que las altas pérdidas dieléctricas se deben a fenómenos de conducción asociados a carga espacial o libre, cuya presencia disminuye al aumentar el tiempo de sinterización.

El estudio de la permitividad para las cerámicas CCTON se presenta en la [figura 6.13](#) y presenta una evolución con la frecuencia similar a la descrita para las cerámicas CCTOF. Los valores de permitividad alcanzados a 1 kHz, son $\sim 10^3$, 2×10^3 y 10^4 , en las cerámicas sinterizadas durante 2, 16 y 32 h, respectivamente, lo que supone cerca de un orden de magnitud menos que las cerámicas CCTOF sinterizadas a 2 y 16 h y aproximadamente dos órdenes de magnitud respecto a la cerámica CCTOF sinterizada durante 32 h.

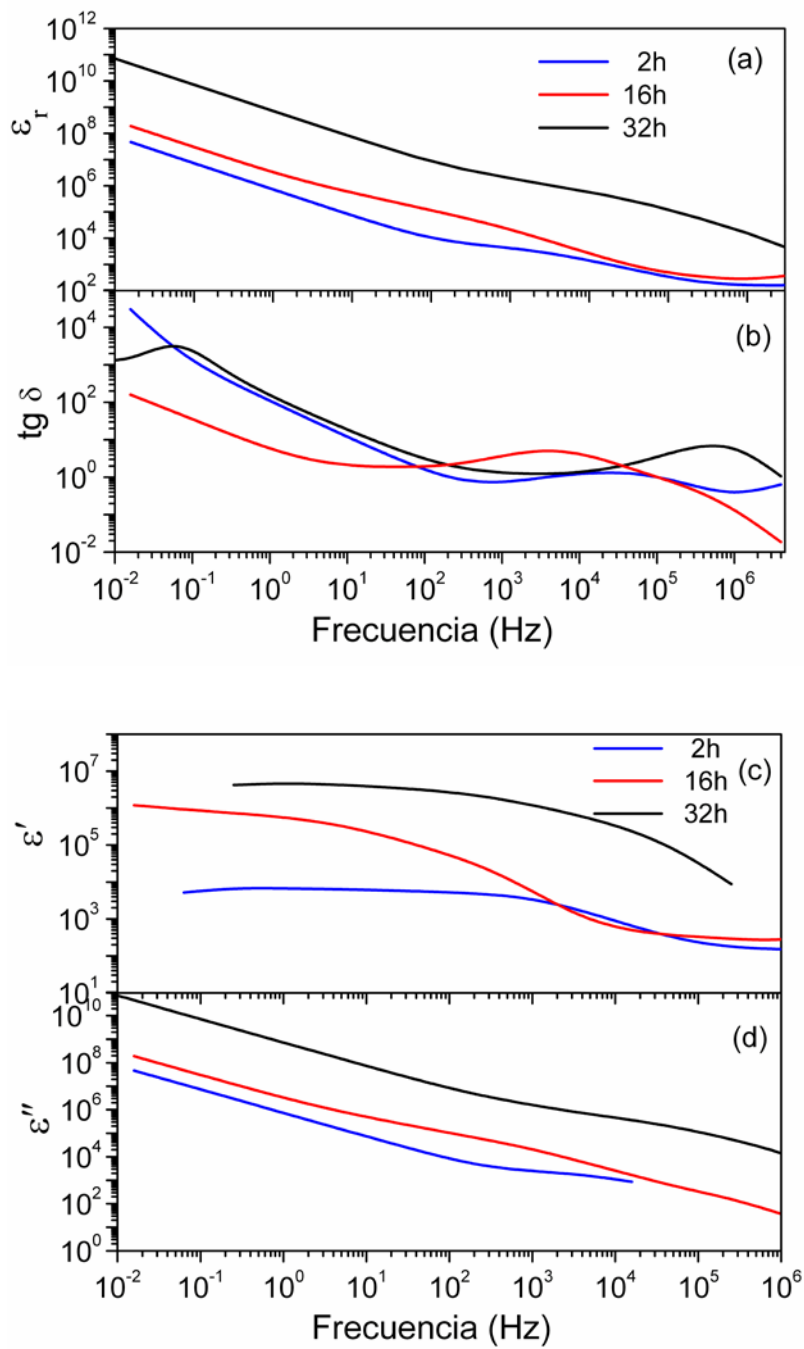


Figura 6.12. Cerámicas CCTOF sinterizadas durante 2, 16 y 32 h. (a) Evolución de la constante dieléctrica relativa con la frecuencia (b) pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia. Evolución de la constante dieléctrica real (c) e imaginaria (d) en función de la frecuencia.

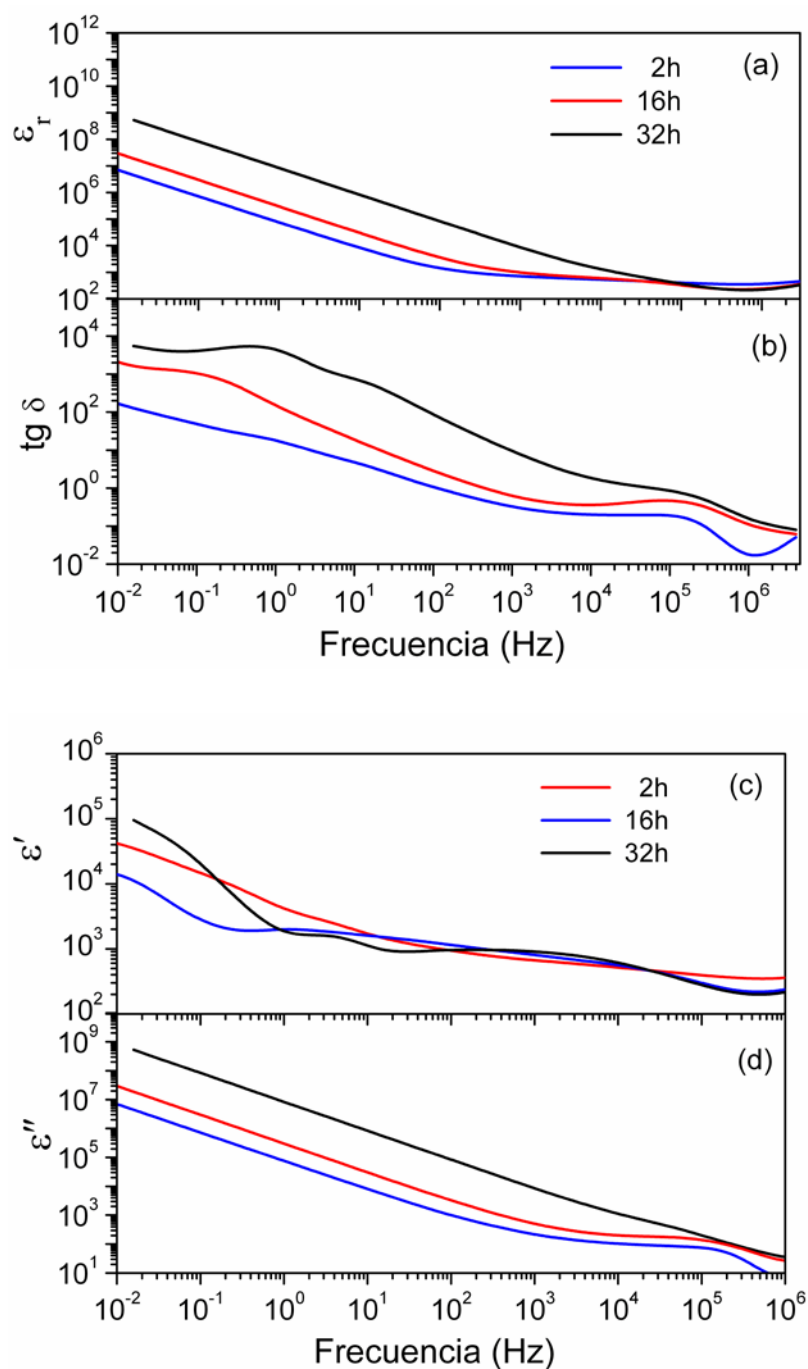


Figura 6.13. Cerámicas CCTON sinterizadas durante 2, 16 y 32 h. (a) Evolución de la constante dieléctrica relativa con la frecuencia (b) pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia. Evolución de la constante dieléctrica real (c) e imaginaria (d) en función de la frecuencia.

Parece por tanto que el comportamiento de la constante dieléctrica relativa está dominado por ϵ'' a bajas frecuencias, cuando los fenómenos de borde de grano tienen mayor importancia, y por ϵ' a frecuencias medias-altas cuando presenta mayor relevancia el interior de grano. Este hecho sugiere que la naturaleza del borde de grano no es aislante como se requiere para poder aplicar el modelo IBLC.

Las contribuciones de las regiones microestructurales de las cerámicas se pueden estudiar mediante espectroscopía de impedancias. La representación de la impedancia compleja con la frecuencia proporciona información acerca de los distintos fenómenos eléctricos que tienen lugar en el material. La frecuencia a la que se desarrolla cada uno de estos fenómenos permite distinguir entre procesos que tienen lugar en el seno del material o en las interfases, deduciendo los elementos capacitivos y resistivos del material. El único requisito para que aparezcan diferenciados los procesos mencionados es que sus tiempos de relajación no sean demasiado parecidos. Con el concepto de tiempo de relajación se conoce al tiempo necesario para que la carga perturbada por la señal eléctrica recupere su situación de equilibrio.

Cuando la señal es de alta frecuencia, los procesos que se revelan se caracterizan por su rapidez de respuesta y se corresponden con procesos de orientación dipolar rápida o saltos de partículas cargadas. Al operar con señales de baja frecuencia se manifestarán todos los procesos, incluidos aquellos que conllevan tiempos de ejecución largos, que no tienen tiempo suficiente para desarrollarse antes de la inversión de la polaridad de la señal de la corriente alterna (difusión, transferencia de carga entre las interfases, movimiento de grandes dipolos...) [7]. Para asignar cada fenómeno eléctrico a un elemento microestructural, se debe conocer la microestructura del material. Las cerámicas CCTO están formadas por granos, bordes de grano y, en algunos casos, dominios en el interior de los granos, sin descartar la contribución eléctrica del electrodo. Todo esto conlleva la posibilidad de observar diferentes zonas electroactivas asociadas a distintos fenómenos.

La evolución de la constante dieléctrica de las cerámicas CCTO-SC se describió en el capítulo anterior. En este capítulo se caracterizarán las muestras CCTO-SC mediante espectroscopía de impedancia con el fin de comparar el efecto del dopado en las distintas regiones electroactivas existentes en las cerámicas.

En la **figura 6.14** se presentan los diagramas de Argand Z'' frente a Z' , para las cerámicas CCTO-SC, CCTOF y CCTON, respectivamente.

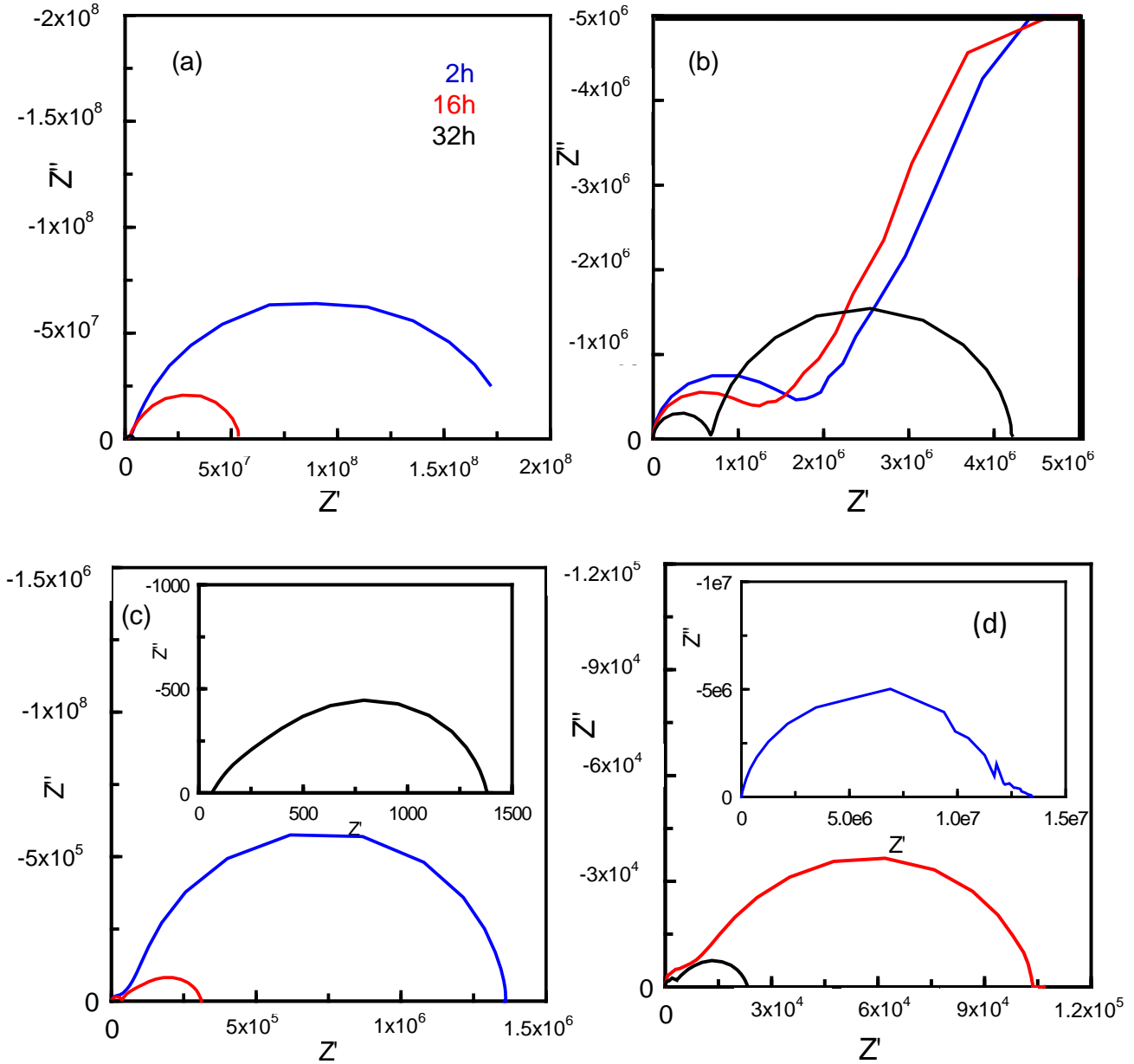


Figura 6.14. Diagramas de Argand Z'' frente a Z' para cerámicas (a-b) CCTO-SC (c) CCTOF (d) CCTON sinterizadas durante 2, 16 y 32 h.

Los diagramas de Argand Z'' frente a Z' , presentan un arco para cada región electroactiva del material. La intersección de cada uno de los arcos con el eje real de la impedancia, Z' , determina el valor de la resistencia para el circuito. El eje imaginario de la

impedancia, Z'' , proporciona información adicional de la componente capacitiva, cumpliéndose en el punto máximo del semicírculo la relación:

$$\omega_{\max} RC = 1 \quad (\text{Ecuación 6.1})$$

Los valores de resistencia y capacidad de los arcos asociados a las distintas regiones electroactivas de las cerámicas se muestran en las [tablas 6.1](#), [tabla 6.2](#) y [tabla 6.3](#) para las cerámicas CCTO-SC, CCTOF y CCTON, respectivamente.

Tabla 6.1. Datos característicos de las distintas zonas eléctricas para las cerámicas CCTO-SC sinterizadas durante 2, 16 y 32 h.

t.sinterización	Interior de grano		Borde de grano	
	R (Ω)	C(F)	R (Ω)	C(F)
2 h	1.69×10^6	4.10×10^{-11}	1.83×10^8	3.42×10^{-8}
16 h	1.30×10^6	3.7×10^{-11}	5.23×10^7	3.19×10^{-8}
32 h	6.85×10^5	5.23×10^{-11}	3.55×10^6	1.00×10^{-7}

Tabla 6.2. Datos característicos de las distintas zonas eléctricas para las cerámicas CCTOF sinterizadas durante 2, 16 y 32 h.

T sinterización	Interior de grano		Borde de grano	
	R (Ω)	C(F)	R (Ω)	C(F)
2 h	5.3×10^4	4.08×10^{-11}	1.29×10^6	9.85×10^{-10}
16 h	4.01×10^4	5.51×10^{-11}	2.82×10^5	6.86×10^{-8}
32 h	-	-	1.32×10^3	3.77×10^{-7}

Tabla 6.3. Datos característicos de las distintas zonas eléctricas para las cerámicas CCTON sinterizadas durante 2, 16 y 32 h.

T sinterización	Interior de grano		Borde de grano	
	R (Ω)	C(F)	R (Ω)	C(F)
2 h	-	-	1.24×10^7	6.06×10^{-10}
16 h	4.08×10^4	4.4×10^{-11}	1.02×10^5	4.99×10^{-10}
32 h	2.1×10^3	9.91×10^{-11}	1.99×10^4	4.52×10^{-10}

Como se observa en las [tablas 6.1, 6.2 y 6.3](#), al aumentar el tiempo de sinterización la zona de la cerámica que sufre mayores cambios eléctricos es el borde de grano, que aumenta su carácter semiconductor disminuyendo su resistencia y su capacidad, al contrario que el interior de grano que mantiene valores similares. La disminución de la resistencia del borde de grano está relacionada con la disminución del espesor en la fase intergranular, y la incorporación de cationes Cu^{2+} desde dicha fase hacia el interior de grano. En las cerámicas CCTON los datos de capacidad de borde de grano, presentan valores intermedios entre los descritos para el borde e interior de grano en las cerámicas CCTO y CCTOF. El aumento de la conductividad del interior de grano en CCTON estaría justificado por la incorporación de donadores eléctricos.

En los tres materiales bajo estudio los arcos disminuyen su radio al aumentar el tiempo de sinterización indicando una menor resistencia. Las cerámicas CCTO-SC presentan dos zonas electroactivas, para todos los tiempos de sinterización, pudiendo ajustarse cada zona a un circuito compuesto por dos elementos en paralelo, resistencia y condensador (RC). Estos circuitos dispuestos en serie, representan la respuesta de la cerámica, como se esquematiza en la [figura 6.15](#), donde un elemento RC, R_1C_1 , representa los granos semiconductores y el otro, R_2C_2 , las regiones aislantes de borde de grano, de acuerdo con el modelo descrito entre otros, por Sinclair y col. [8]. Las dos regiones eléctricas corresponden a dos intervalos de frecuencia distintos, el primero de ellos $\sim 10^{-2}$ - 10^2 Hz, en el que se manifiestan los fenómenos de borde de grano y el segundo $\sim 10^2$ - 3×10^6 Hz, en el que tienen lugar los fenómenos de interior de grano.

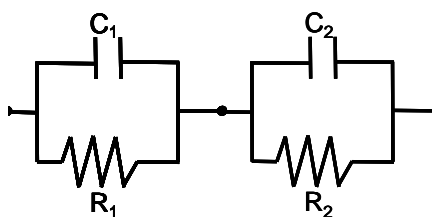


Figura 6.15. Circuito equivalente para las cerámicas CCTO.

La representación de la impedancia compleja de las cerámicas dopadas presenta diferencias importantes en las regiones electroactivas por comparación con las cerámicas CCTO-SC. En general, tanto la resistividad asociada al borde de grano como la del interior de grano disminuyen en los materiales dopados con el aumento del tiempo de sinterización, siendo este efecto es más relevante que en la muestra CCTO-SC. La evolución microestructural con el tiempo de sinterización, en la que predominan la disminución del espesor de la fase secundaria de borde de grano y su cambio composicional, junto con una mayor estequiometría en el interior de grano, parecen estar en el origen de dicho comportamiento. En todos los casos, la resistividad asociada a regiones de borde de grano es superior a la correspondiente al interior de grano.

Cuando se analiza el comportamiento de las muestras CCTOF se encuentran variaciones importantes. Cuando el Fe^{3+} se incorpore en posiciones B de la red, producirá un hueco que compensará un portador electrónico del semiconductor tipo n, debiendo así reducirse los valores de conductividad. Mayores concentraciones de Fe^{3+} producirán la aparición de vacantes de oxígeno en la red para conservar la electroneutralidad. En CCTOF se observa para los diferentes tiempos de sinterización, una fuerte disminución de los valores de resistividad en el borde de grano desde tiempos cortos de sinterización. Estos datos implicarían que en el interior de grano se produce una menor incorporación de los cationes Fe^{3+} respecto a la nominal. El dopante Fe^{3+} parecería estar preferentemente localizado en la fase de borde de grano, modificando tanto la cinética de sinterización como la respuesta resistiva de las regiones de borde de grano.

La incorporación de dopantes en el interior de grano, fundamentalmente si se observan los diagramas de Argand para tiempos de sinterización mayores, produce un aumento de la conductividad en dichas regiones. El CCTO está descrito como un semiconductor tipo n, de este modo, la incorporación de dopantes donadores favorecería la

existencia de portadores electrónicos que contribuyen a la conducción, mientras que la incorporación de dopantes aceptores reduciría el número de dichos portadores. Debido a su radio iónico, los dopantes empleados en este estudio ocuparán posiciones B de la perovskita. De esta forma, el Nb^{5+} aportaría un electrón a bajas concentraciones, mientras que al aumentar su concentración se produciría un mecanismo de compensación de carga que originaría una vacante en posiciones A de la perovskita. No obstante, la electroneutralidad puede alcanzarse, si se produce un cambio en el estado de oxidación de los cationes cobre en posiciones A de la red cristalina. De esta forma, la reducción de los cationes Cu^{2+} a estados Cu^+ durante el proceso de sinterización, vería impedida su reoxidación durante el enfriamiento. Por el contrario, en muestras de CCTON y debido al carácter oxidante del catión Nb^{5+} , se observan incluso trazas de Cu^{3+} , indicativo de un entorno para el cobre deficiente en oxígeno. Estas observaciones implicarían que la sustitución de Ti^{4+} por Nb^{5+} se debe producir mediante la generación de vacantes en posiciones A, esto es, impidiendo que los cationes cobre se incorporen a la red perovskita. Para tiempos cortos de sinterización, el CCTON presenta valores de resistividad de borde de grano similares a los descritos para las cerámicas CCTO-SC. Un exceso de fase secundaria aparentemente aumenta la resistividad del borde de grano, al aumentar el espesor de dicha fase intergranular. La diferencia entre CCTO-SC y CCTON radica en que la microestructura presenta un tamaño de grano menor, que permitiría la distribución de dicha fase intergranular a lo largo de una superficie de borde de grano mucho mayor, de ahí que no se aprecie microestructuralmente. Para tiempos largos de sinterización la presencia de Nb^{5+} en posiciones B de la red aumentaría el número de portadores. No obstante, se debe resaltar que la evolución de la resistividad de borde de grano disminuye con el tiempo de sinterización, aspecto que puede estar relacionado con las diferencias cinéticas de incorporación de los cationes cobre en la red o con la presencia de Nb^{5+} en la fase intergranular.

En la discusión previa se debe tener en cuenta, no obstante, una consideración importante sobre el grado de heterogeneidad que presentan las muestras. Cuando se determina la resistividad de una cerámica, la distribución de los elementos más resistivos domina la respuesta, más que la resistividad individual de cada elemento. Como se ha constatado previamente, las muestras de CCTO poseen bordes de grano con diferencias

acusadas. De este modo, es conveniente profundizar en el estudio de la contribución de las diferentes regiones.

Otra forma de visualizar las distintas contribuciones electroactivas de las cerámicas, es la representación de las curvas con el modelo de Debye [9], como se muestra en la [figura 6.16](#) para las cerámicas tipo CCTO sinterizadas a distintos tiempo

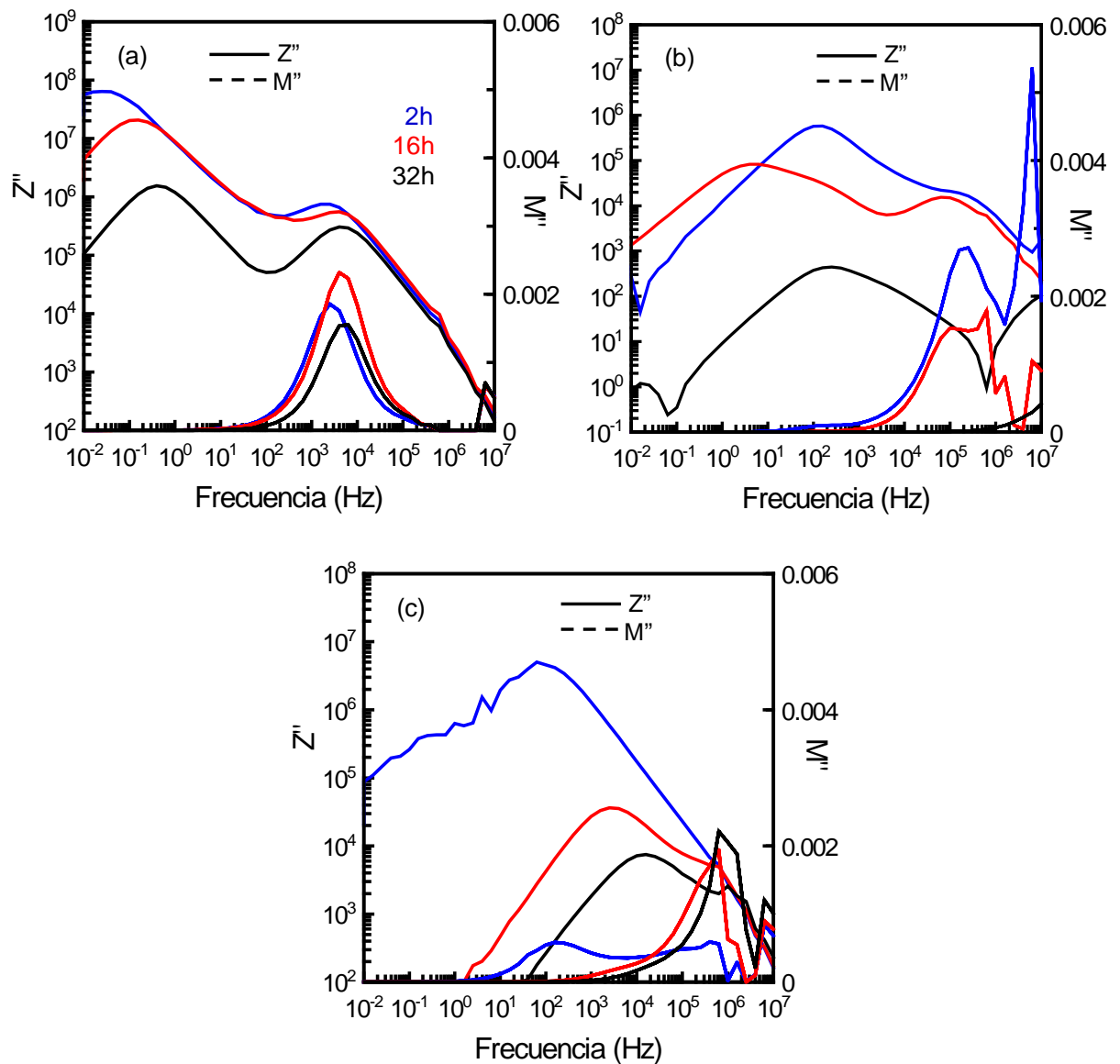


Figura 6.16. Curvas de Debye para las cerámicas.(a) CCTO-SC (b) CCTOF y (c) CCTON, sinterizadas durante 2, 16 y 32 h.

El pico en Z'' y M'' está descrito por:

$$Z'' = R Z'' = R \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (\text{Ecuación 6.2})$$

$$M'' = \frac{\epsilon_0}{C} \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (\text{Ecuación 6.3})$$

Las magnitudes de M''_{\max} y Z''_{\max} están dadas por:

$$Z''_{\max} = \frac{R}{2} \quad (\text{Ecuación 6.4})$$

$$M''_{\max} = \frac{\epsilon_0}{2C} \quad (\text{Ecuación 6.5})$$

En la práctica las regiones más capacitivas del interior de grano se caracterizan empleando el módulo eléctrico, M'' , mientras que las más resistivas, bordes de grano, se estudian empleando Z'' . En las cerámicas CCTO-SC, [Fig.6.16.a](#), se aprecian dos regiones electroactivas en Z'' , confirmando dos regiones resistivas asociadas probablemente a regiones de carga espacial y de borde de grano, si bien sólo se observa un pico en M'' asociado a la capacidad del borde de grano. El elevado espesor de la fase intergranular está caracterizado por falta de rectificación eléctrica, sin embargo genera una zona de carga espacial a baja frecuencia que produce un aumento de la resistividad. El borde de grano es así mismo resistivo y la capacidad del material parece estar asociada a la existencia de dicho borde de grano.

Las muestras dopadas presentan un comportamiento disimilar de acuerdo a los aspectos anteriormente mencionados, [Fig.6.16.b](#) y [Fig.6.16.c](#). En las cerámicas CCTOF, la contribución resistiva únicamente viene dada por un borde de grano muy resistivo y que no presenta componente capacitiva. Nuevamente se constata que la contribución del Fe^{3+} a la modificación de la naturaleza de la fase intergranular, es el efecto más relevante para este dopante. De forma adicional se observa que la contribución de las regiones capacitivas, picos en M'' vs frecuencia, están caracterizados por poseer semianchuras mayores de 1.5 décadas. Dicho aspecto indica que no pueden considerarse como un dieléctrico tipo Debye o, en otras palabras, que la carga que contribuye a la polarización en dichas regiones tiene una respuesta relacionada con fenómenos de carga no ligada a la red cristalina.

Las cerámicas CCTON presentan una respuesta resistiva en un amplio rango de frecuencias que evoluciona hacia una respuesta resistiva del borde de grano. El fuerte control del crecimiento de grano a tiempos de sinterización cortos, está en el origen de dicho fenómeno y confirmaría las diferencias en resistividad de la fase intergranular con el aumento del tiempo de sinterización. Cuando se produce el crecimiento de grano se observan diferentes regiones electroactivas en la respuesta resistiva evidenciadas por el ensanchamiento de la curva Z'' frente a frecuencia. La respuesta capacitiva a tiempos cortos de sinterización se relaciona con dos regiones, la del borde de grano (10^1 - 10^4 Hz) y la del interior de grano, a frecuencias mayores de 10^4 Hz. El crecimiento de grano y la incorporación de dopantes a la red implican un aumento de la conductividad del interior de grano, que pasa a ser la región electroactiva principal que contribuye a la capacidad.

El análisis anteriormente realizado se puede corroborar si se representa la respuesta del módulo de la impedancia, $|Z|$, y el desfase de la impedancia frente a la frecuencia. El desfase de la impedancia compleja indica la naturaleza conductora del material y así, valores ~ -90 se asocian a un condensador, valores ~ 0 a una resistencia pura y valores ~ 90 a una bobina o inductor.

En la [figura 6.17](#) se presenta la respuesta del módulo de la impedancia y el desfase de la impedancia frente a la frecuencia para las cerámicas CCTO-SC, CCTOF y CCTON sinterizadas durante distintos tiempos.

De acuerdo con los datos previos, el módulo de la impedancia disminuye con el dopado del material, siendo mucho más acusada dicha disminución para las muestras dopadas con Fe^{3+} . Una correlación clara entre la disminución del módulo de la impedancia y el valor de la constante dieléctrica se establece en un primer momento. Con el tiempo de sinterización disminuye la impedancia, al igual que con el dopado, sin embargo como se viene observando confluyen diferentes fenómenos que contribuyen a la existencia de una respuesta capacitiva. Estos fenómenos son dependientes con la frecuencia, indicando su origen en relación con carga espacial, borde de grano e interior de grano. El desfase de la impedancia indica las diferentes contribuciones de las regiones electroactivas mencionadas. Así para las cerámicas CCTO-SC, [Fig.6.17.a](#), la región de bajas frecuencias o región de carga espacial contribuye a la constante dieléctrica aparente del material. La respuesta capacitiva está dominada por la región de borde de grano, mientras que la contribución capacitiva del interior de grano es poco relevante debido a la fuerte

disminución de la resistividad. En las muestras dopadas, Fig.6.17.b y Fig.6.17.c, la evolución de la fase intergranular que permite un control de la cinética de sinterización y por tanto del crecimiento de grano, implica la existencia de una contribución a la capacidad del material dominada por las regiones de borde de grano. Nuevamente la contribución capacitiva del interior de grano es de menor relevancia para la capacidad aparente dada su baja resistividad.

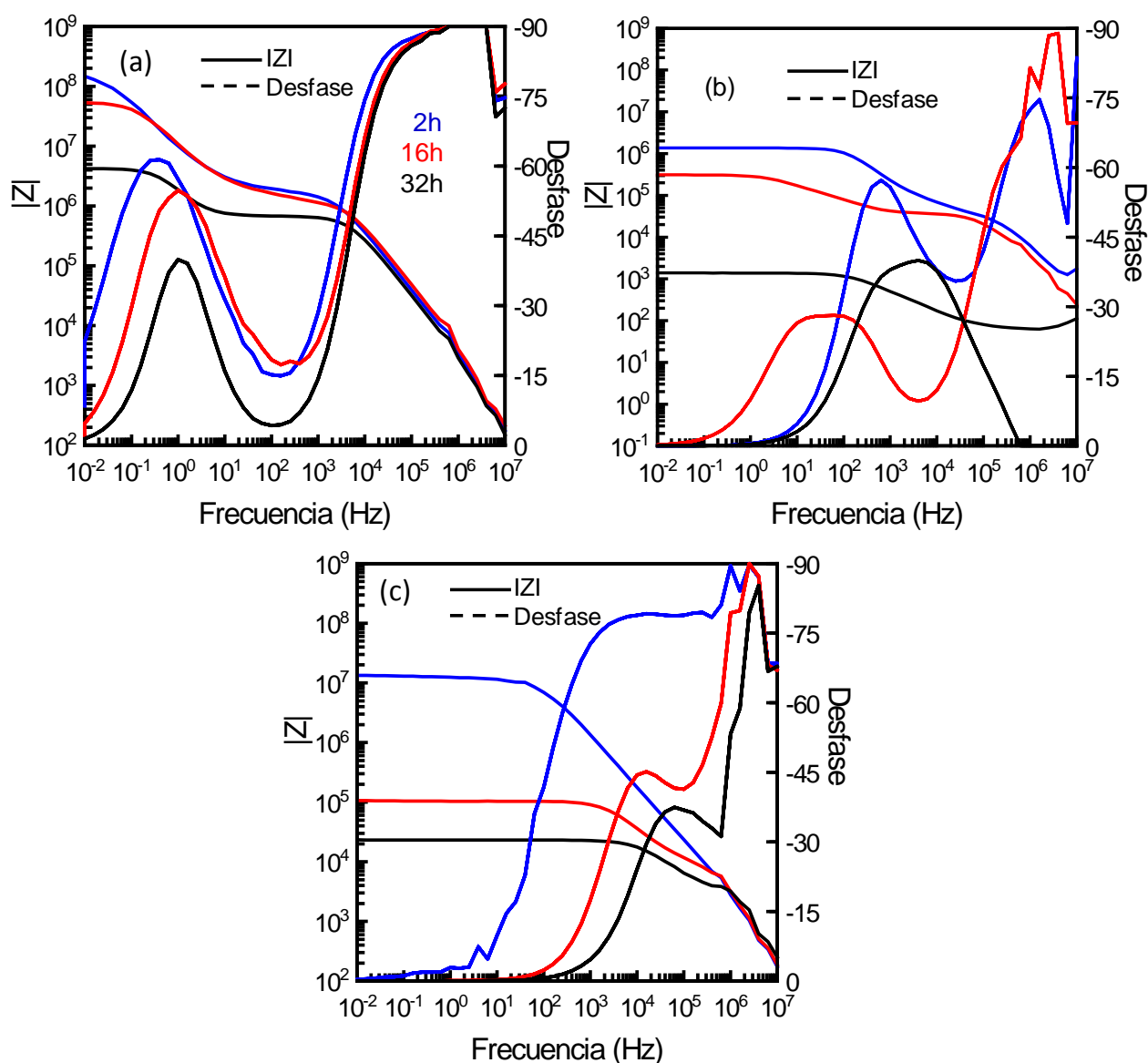


Figura 6.17. Modulo de la impedancia y desfase de la impedancia frente a la frecuencia (a) CCTO-SC (b) CCTOF y (c) CCTON, sinterizadas durante 2, 16 y 32 h.

Por tanto, junto a un control del crecimiento de grano, tanto la evolución de la resistividad del interior de grano como la fase intergranular, están moduladas por el dopante y así producen un gran efecto en el desarrollo de materiales de alta constante dieléctrica.

Las propiedades dieléctricas de las cerámicas se estudiaron en un rango de temperaturas de 105 K a 300 K y un intervalo de frecuencias de 10^{-2} - 3×10^6 Hz con el fin de diferenciar los procesos intrínsecos y los activados térmicamente. Para establecer diferencias entre los distintos materiales se han elegido las cerámicas sinterizadas durante 32 h por ser las que presentan mejores valores de constante dieléctrica. En la [figura 6.18](#) se presentan la evolución del módulo de la constante dieléctrica, de la constante dieléctrica real e imaginaria y de las pérdidas dieléctricas con la frecuencia y la temperatura.

La evolución del módulo de la constante dieléctrica y de las pérdidas dieléctricas con la frecuencia, en el rango de temperatura de 105 a 298 K, para la cerámica CCTO-SC, se muestra en la [figura 6.18.a](#). En el rango de frecuencias $\sim 10^{-1}$ - 2×10^3 Hz, el módulo de la constante dieléctrica disminuye su valor ~ 4 órdenes de magnitud desde 10^7 hasta 10^3 y permanece prácticamente constante, $\sim 10^3$, hasta frecuencias de 10^6 Hz. Cabe destacar que esta tendencia se similar en todo el rango de temperaturas medido, 105-298 K. Las pérdidas dieléctricas disminuyen drásticamente al aumentar la frecuencia de medida y la temperatura y presentan dispersión de valores en los intervalos de frecuencia 10^{-1} - 2×10^{-2} Hz y 2×10^{-5} - 10^6 Hz. La relajación de baja temperatura está relacionada, según algunos autores [10], con el ordenamiento polar de electrones con valencia mixta $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ y $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$. El ordenamiento de carga de estos cationes puede producir aglomerados polares que aumentan de tamaño al disminuir la temperatura, dando lugar al proceso de relajación dieléctrica activado térmicamente. En el presente estudio, la constante dieléctrica aparente está relacionada a bajas frecuencias con la existencia de aglomerados de carga espacial asociados a borde de grano de un gran espesor. Como se puede apreciar en la descomposición de las contribuciones de ϵ' y ϵ'' , [Fig.6.18.b](#), dicha capacidad se debe a procesos de pérdidas originados en la alta movilidad de dicha carga.

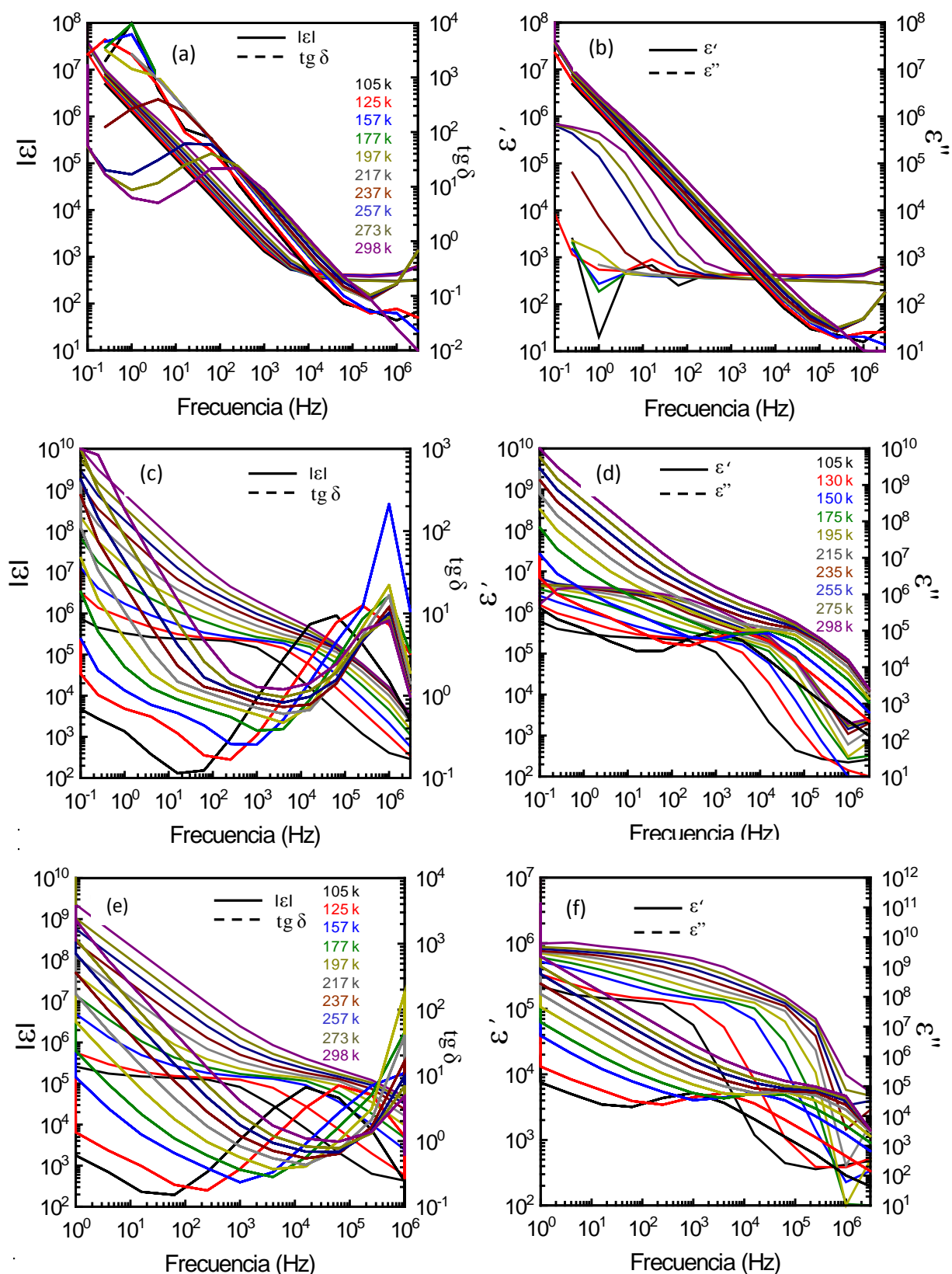


Figura 6.18. Evolución del módulo de la constante dieléctrica, de la constante dieléctrica real e imaginaria y de las pérdidas dieléctricas con la frecuencia y la temperatura (a-b) CCTO-SC (c-d) CCTOF y (e-f) CCTON.

La dispersión de baja frecuencia es un hecho generalizado que se encuentra en diferentes sistemas y que se produce por la combinación de interconexiones resistencia-condensador entre el material y el electrodo o dentro del material entre grano y borde de grano. Se produce así una polarización interfacial que se manifiesta como una relajación de Maxwell-Wagner [11]. Esta dispersión de valores no se produce en la relajación de baja frecuencia en las cerámicas CCTO-SC, descartando que sea debida a un efecto de polarización muestra-electrodo. Parece evidente que se trata de un fenómeno de polarización interfacial grano-borde de grano activado térmicamente.

La evolución de la constante dieléctrica en las cerámicas dopadas es muy similar, si bien la existencia de bordes de grano más definidos, de menor espesor, representan un cambio cualitativo, Fig.6.18 c-d. A baja temperatura, 105 K, el módulo de la constante dieléctrica presenta una meseta $\sim 10^5$ - 10^7 , dependiendo del dopante, que se extiende en el intervalo de frecuencias de 10^{-1} - 10^3 Hz. A frecuencias mayores, la permitividad disminuye bruscamente alcanzando valores $< 10^3$ a 10^6 Hz. Esta relajación dieléctrica lleva asociada un aumento de las pérdidas dieléctricas a frecuencias mayores de 10^3 Hz. Al incrementar la temperatura de medida, la relajación de baja frecuencia se desplaza a frecuencias mayores y aumentan las pérdidas dieléctricas. Además, el aumento de la temperatura provoca una dispersión de valores de constante dieléctrica en todo el rango de frecuencias medido, que alcanza 4 órdenes de magnitud a 10^{-1} Hz.

El análisis mediante espectroscopía de impedancia con la temperatura, permite calcular la conductividad de los materiales. Si se asume un modelo térmicamente activado y se hace una representación logarítmica de las conductividades derivadas de R1 y R2 (resistencias obtenidas de los circuitos RC paralelo que se adjudican a la respuesta de interior y borde de grano) en función de la temperatura, se pueden obtener las energías de activación, E_a , de los procesos de conducción asociados a cada región electroactiva del material. En la figura 6.19 se presentan los valores de conductividad para las cerámicas CCTO-SC, CCTOF y CCTON sinterizadas durante 32 h. En la representación de Arrhenius para las cerámicas CCTO-SC, Fig.6.19.a, se observa una recta correspondiente a la conductividad del interior de grano. En las cerámicas CCTOF, Fig.6.19.b y CCTON, Fig.6.19.c, se han podido separar las contribuciones de borde e interior de grano. Los datos correspondientes a dichos ajustes, así como la energía de activación asociada a cada región electroactiva se detallan en la tabla 6.4.

Tabla 6.4. Valores de energía de activación y coeficientes de regresión de las distintas zonas eléctricas para las cerámicas CCTO-SC, CCTOF y CCTON sinterizadas durante 32h.

Material	Interior de grano		Borde de grano	
	Ea (eV)	C _r	E _a (eV)	C _r
CCTO-SC	0.007		-	-
CCTOF	0.016	0.999	0.186	0.994
CCTON	0.085	0.998	0.192	0.998

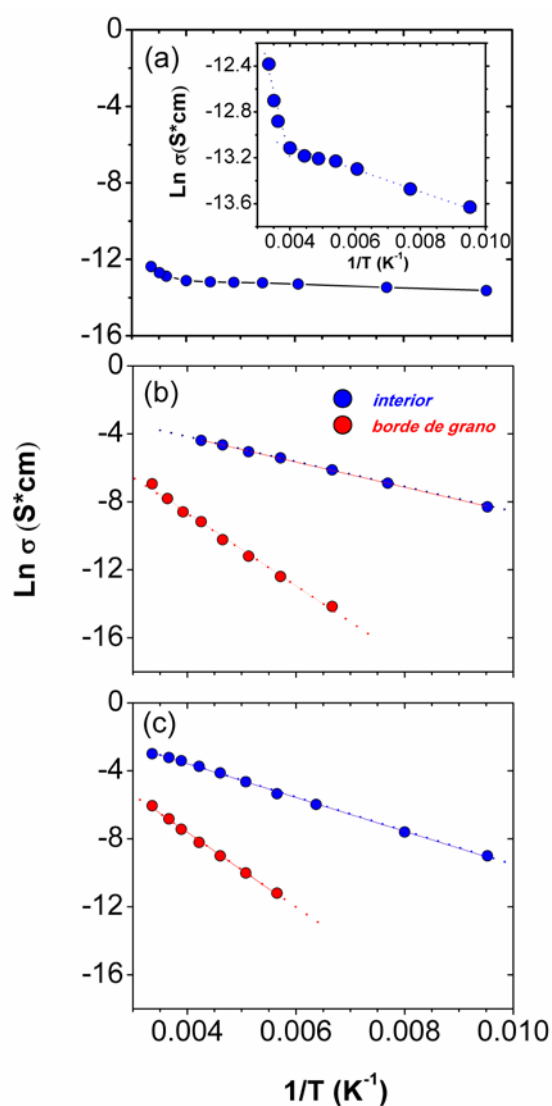


Figura 6.19. Representación de Arrhenius para las cerámicas sinterizadas durante 32 h. (a) CCTO-SC (b) CCTOF y (c) CCTON.

El CCTO-SC presenta el menor valor de E_a en la región de interior de grano, siendo CCTOF la cerámica que presenta un valor más parecido. El CCTON posee el valor de E_a más elevado, siendo cerca de 1 orden de magnitud mayor que en la cerámica CCTO-SC. Los valores de E_a para la región de borde de grano, son similares para las dos cerámicas dopadas.

El análisis comparativo de la respuesta de impedancia compleja frente a la temperatura permite distinguir las diferentes contribuciones del borde de grano e interior de grano. Las diferencias encontradas para los materiales dopados, consisten en que las resistividades de interior de grano y borde de grano disminuyen fuertemente con el aumento de la temperatura. Las energías de activación de los diferentes mecanismos son muy bajas e indican que no se trata de regiones de carácter aislante. La evolución de la resistividad del borde de grano domina la respuesta eléctrica y así, a medida que se hace más aislante a baja temperatura, aparece carga espacial bloqueada a bajas frecuencias que produce el aumento de la capacidad aparente.

6.2.2 Respuesta eléctrica en dc

El estudio de la respuesta eléctrica en dc se realizó sobre cerámicas CCTOF y CCTON sinterizadas durante 2, 16 y 32 h. De cada composición, CCTOF y CCTON, y tiempo de sinterización, 2, 16 y 32 h, se realizó un segundo lote de muestras enfriadas bruscamente tras la sinterización, estrategia conocida como “quenching”. Las muestras enfriadas bruscamente o “quenheadas” se sinterizaron a 1100 °C a distintos tiempos y a continuación se enfriaron hasta temperatura ambiente de forma brusca, consiguiendo de esta manera congelar las fases presentes a alta temperatura.

En la [figura 6.20](#) se presentan la respuesta I-V, en parámetros extensivos curva J-E, determinadas a temperatura ambiente para las cerámicas CCTOF sinterizadas a distintos tiempos, y enfriadas siguiendo el procedimiento habitual y bruscamente. Los dos tipos de cerámicas presentan comportamiento rectificador de la curva I-V, así como la misma tendencia con el tiempo de sinterización. Este comportamiento difiere del descrito para cerámicas CCTO-SC que se comportan prácticamente como cerámicas óhmicas en todo el

rango de tiempos de sinterización medido, y está en consonancia con la respuesta I-V de las cerámicas CCTO-DC. Como se ha descrito en el apartado anterior, la microestructura de las cerámicas CCTOF guarda mayor similitud con la microestructura de las cerámicas CCTO-DC que con las cerámicas CCTO-SC, que serían las análogas sin dopar. Las cerámicas dopadas con Fe_2O_3 , exhiben bordes de grano con menor presencia de fase secundaria, incluso a tiempos de sinterización cortos, así como un tamaño de grano medio más pequeño y homogéneo.

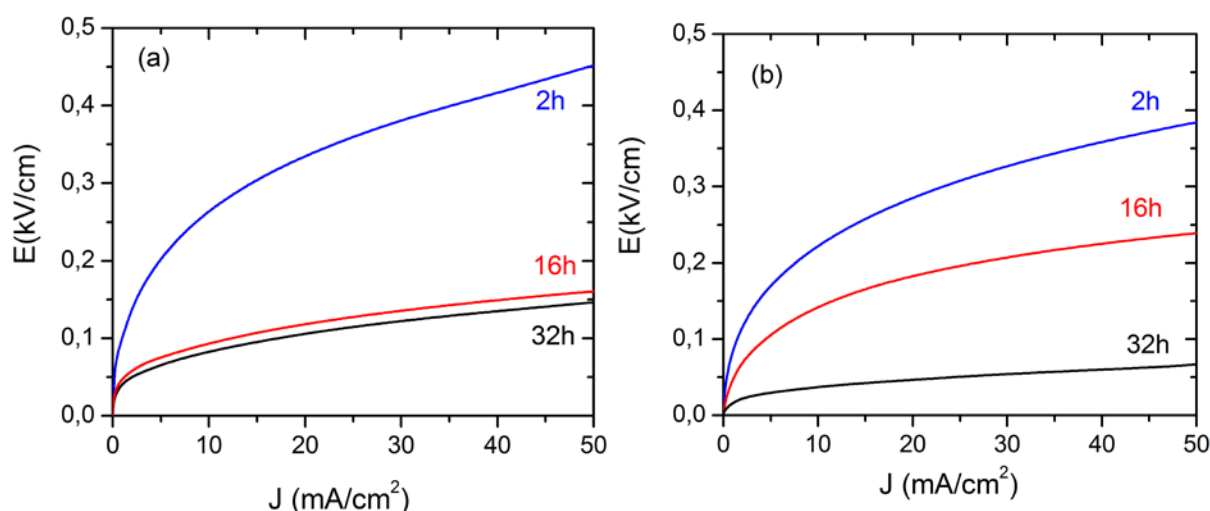


Figura 6.20. Evolución de la característica J-E con el tiempo de sinterización (a) cerámicas CCTOF y (b) cerámicas CCTOF enfriadas bruscamente.

En la [tabla 6.5](#) se enumeran los valores de los parámetros característicos que describen la curva I-V para las cerámicas CCTOF y CCTOF enfriadas bruscamente, CCTOF-Q. En la cerámica CCTOF sinterizada según ciclo habitual durante 2 h, no se han podido determinar los parámetros característicos debido a que la no linealidad de la curva es muy suave para obtener datos fiables. En las cerámicas CCTOF sinterizadas durante 16 y 32 h, los parámetros característicos de la curva I-V, son muy similares entre sí, y ligeramente inferiores a los descritos en las cerámicas CCTO-DC. El único parámetro que denota una tendencia es el voltaje de conmutación, que disminuye con el tiempo de sinterización debido a que se alcanza un tamaño de grano promedio menor, y hay menor número de barreras que contribuyen a la rectificación del sistema. Las cerámicas enfriadas bruscamente denotan un carácter no lineal ligeramente mayor que las enfriadas según ciclo

normal, al igual que pasara con las cerámicas CCTO-SC enfriadas bruscamente. Sin embargo, los parámetros no presentan una respuesta varistora relevante.

Tabla 6.5. Valores de alfa (α), voltaje de corte (V_c) y corrientes de fuga (J_f) para las cerámicas CCTOF y CCTOF-Q, en función del tiempo de sinterización.

Tiempo sinterización	α		V_c (KV/cm) (± 0.2)		J_f (mA/cm ²) (± 0.1)	
	CCTOF	CCTOF-Q	CCTOF	CCTOF-Q	CCTOF	CCTOF-Q
2 h	-	3.30	-	0.17	-	3.17
16 h	2.88	4.27	0.08	0.11	2.76	3.24
32 h	3.38	2.71	0.07	0.03	2.51	2.71

Con el fin de evaluar el efecto del dopado con Fe^{3+} , se caracterizó la respuesta en dc para cerámicas con un 0.3% molar de Fe^{3+} , CCTOF_{0.3}, como se representa en la [figura 6.21](#). Las cerámicas CCTOF_{0.3} presentan una no linealidad de la curva I-V más acusada que las cerámicas dopadas con 1% molar de Fe^{3+} , siendo los valores de los parámetros característicos intermedios entre los descritos para las cerámicas CCTO-DC y CCTOF, como se muestran en la [tabla 6.6](#).

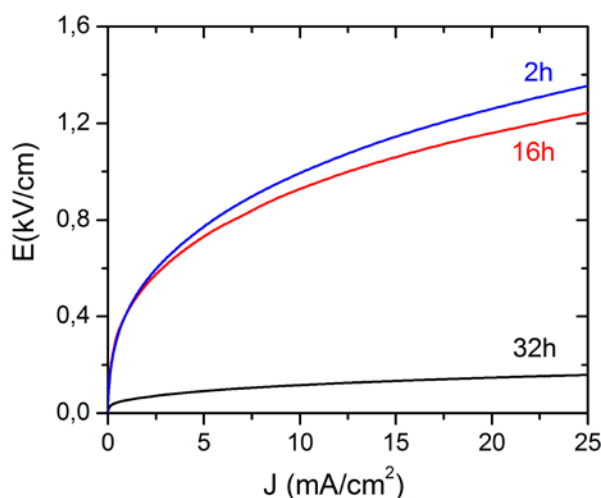


Figura 6.21. Evolución de la característica J-E con el tiempo de sinterización de cerámicas CCTOF_{0.3}.

Tabla 6.6. Valores de alfa (α), voltaje de corte (V_c) y corrientes de fuga (J) de las cerámicas CCTOF_{0.3}, en función del tiempo de sinterización.

t. sinterización	α	V_c (KV/cm) (± 0.2)	J_f (mA/cm ²) (± 0.1)
2 h	3.4	0.76	3.40
16 h	3.7	0.69	3.15
32 h	3.1	0.10	3.63

El voltaje de corte y las corrientes de fugas de las cerámicas CCTOF_{0.3} son prácticamente independientes del tiempo de sinterización y presentan valores similares entre 2 y 32 h. Por el contrario, el voltaje de corte presenta dispersión de valores, aunque no se puede establecer una tendencia con el tiempo de sinterización. Cabe destacar que en ninguna de las cerámicas dopadas con Fe³⁺, se obtienen respuestas eléctricas en dc comparables a las de los materiales varistores convencionales, en los que se obtienen valores característicos del orden de $\alpha \sim 50$. La caracterización dc de las cerámicas dopadas con Fe³⁺ pone de manifiesto que la barrera de potencial existente en los bordes de grano es altamente sensible al dopado con dicho catión, ya que con pequeños porcentajes de dopante, 0.3% molar, se obtiene un carácter rectificador de la curva I-V. El enfriamiento brusco y consecuente congelación de la fase intergranular, no mejora las características rectificadoras, α y J_f , como tampoco lo hace el aumento del tiempo de sinterización. El voltaje de conmutación disminuye al aumentar el tiempo de sinterización, debido al crecimiento de tamaño de grano medio y menor número de barreras de potencial que contribuyen a la rectificación. Las diferencias en los valores de voltaje de corte de las cerámicas CCTOF y CCTOF_{0.3} se asocian a cambios de portadores en el borde grano, ya que ambas cerámicas presentan la misma evolución microestructural y tamaños de grano similares.

En la [figura 6.22](#) se presentan la respuesta I-V, curva J-E en parámetros extensivos, determinadas a temperatura ambiente para las cerámicas CCTON sinterizadas a distintos tiempos.

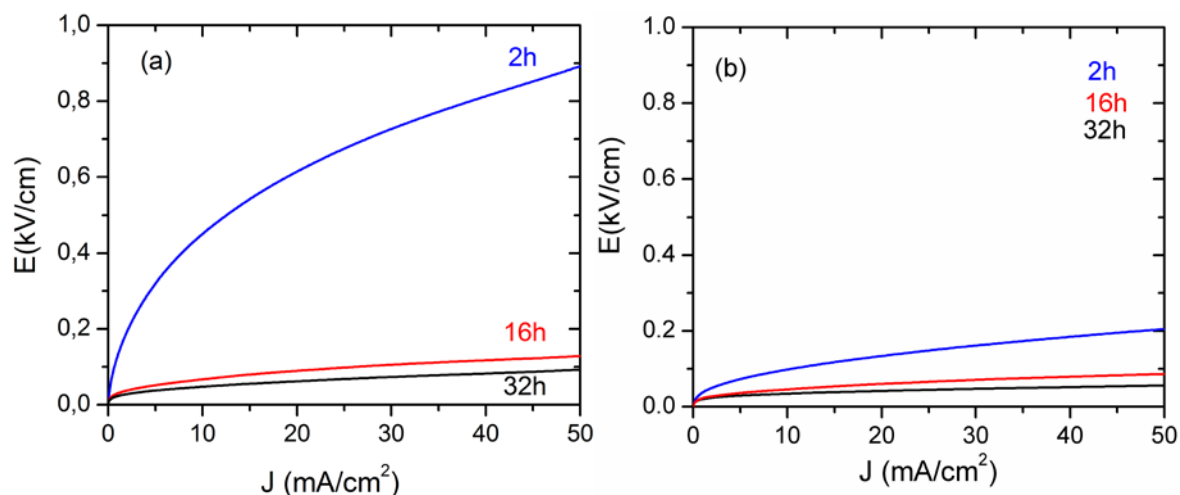


Figura 6.22. Evolución de la característica J - E con el tiempo de sinterización (a) cerámicas CCTON y (b) cerámicas CCTON enfriadas bruscamente.

Las cerámicas CCTON sinterizadas según ciclo normal y bruscamente, CCTON-Q, presentan la misma tendencia que las cerámicas CCTO-DC y CCTOF con el tiempo de sinterización. La cerámica CCTON sinterizada según ciclo convencional durante 2 h, presenta una no linealidad muy suave, mientras que su análoga enfriada bruscamente, presenta valores de no linealidad, voltaje de conmutación y corriente de fugas similares a las muestras sinterizadas durante 16 y 32 h, enfriadas según ciclo convencional y bruscamente.

En la [tabla 6.7](#), se muestran los valores de los parámetros característicos de la curva I - V para las cerámicas CCTON. Al aumentar el tiempo de sinterización el voltaje de conmutación disminuye mientras que el resto de parámetros presenta valores similares. Las cerámicas CCTON, exhiben los menores valores de voltaje de corte de todas las cerámicas CCTO bajo estudio. Además, son las cerámicas que presentan menor tamaño de grano y mayor número, consecuentemente, de bordes de grano, por lo que deberían presentar voltajes de corte mayores. El incumplimiento de esta premisa, pone de manifiesto que el Nb^{5+} , disminuye la barrera de potencial de los bordes de grano, en consonancia con comportamiento descrito por otros autores en la literatura [12].

Tabla 6.7. Valores de alfa (α), voltaje de corte (V_c) y corrientes de fugas (J_f) para las cerámicas CCTON y CCTON enfriadas bruscamente, en función del tiempo de sinterización.

Tiempo sinterización	α		V_c (KV/cm) (± 0.2)		J (mA/cm ²) (± 0.1)	
	CCTON	CCTON-Q	CCTON	CCTON-Q	CCTON	CCTON-Q
2 h	-	2.25	-	0.08	-	3.3
16 h	2.60	2.79	0.05	0.04	3.0	1.9
32 h	3.51	2.50	0.02	0.03	2.4	2.7

Los dopantes disminuyen la cantidad de fase intergranular y la resistividad del borde de grano y, por tanto, la barrera de potencial del borde de grano, provocando un efecto similar al de una doble etapa de calcinación. En cerámicas dopadas, al aumentar el tiempo de sinterización, disminuye el voltaje de conmutación de acuerdo con lo que sería una bajada paulatina de la barrera de potencial. Este hecho puede asociarse a fenómenos microestructurales, como una menor cantidad de bordes de grano al aumentar el tiempo de sinterización, sin descartar una modificación de la cantidad o naturaleza de los defectos de borde de grano.

El porcentaje de barreras rectificadoras se puede calcular a partir de los valores de voltajes de corte experimentales y la ecuación 5.3, tal como se detalló en el capítulo 5. A partir de estos datos se obtiene el porcentaje de barreras dieléctricas activas. La relación entre las barreras dieléctricas activas y la resistividad para las cerámicas CCTOF y CCTON se representa en la [figura 6.23](#).

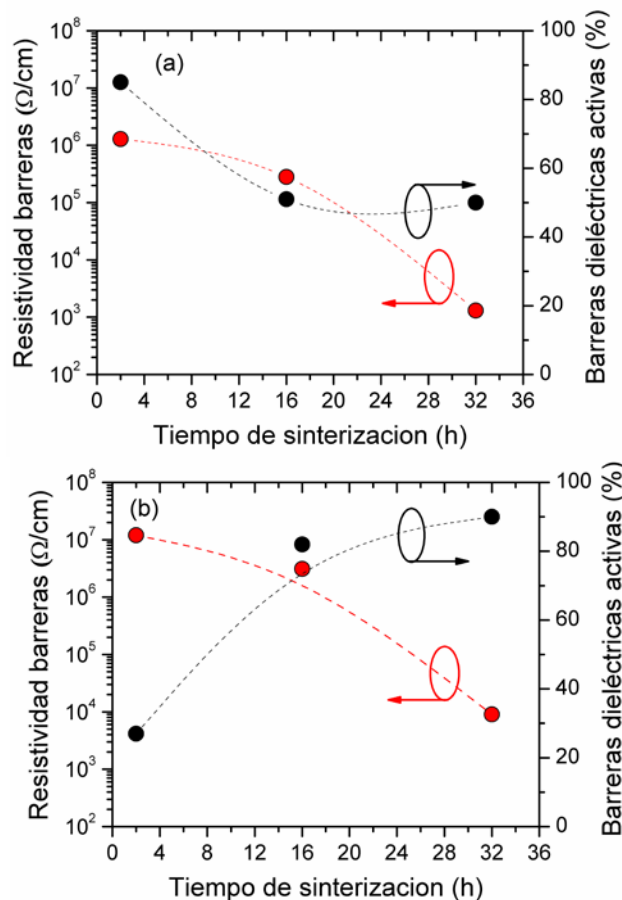


Figura 6.23. Evolución de la resistividad de las barreras y del porcentaje de barreras dieléctricas activas con el tiempo de sinterización (a) CCTOF y (b) CCTON.

Los resultados representados en la [figura 6.23](#) indican que la correlación entre la resistividad de las barreras y las barreras que son dieléctricamente activas es compleja, y otros factores, como la naturaleza de la fase intergranular, deben ser contemplados para poder comprender el papel de dichas barreras en la respuesta del material.

El valor de la constante dieléctrica del borde de grano para las cerámicas CCTOF y CCTON sinterizadas durante 32 h, se calculó según el modelo IBLC a partir de los datos microestructurales de las cerámicas y de la constante dieléctrica medida a 1kHz. De esta forma, para que se cumpliese el modelo IBLC deberíamos tener valores de constante dieléctrica de borde de grano muy elevados, ~ 300 . De este modo, se pone de manifiesto la dificultad de explicar el comportamiento de los bordes de grano en base al modelo IBLC.

6.3 Comportamiento magnético

En la [figura 6.24](#) se presentan las curvas de imanación, M , frente al campo magnético, H , a temperatura ambiente para cerámicas CCTO-SC, CCTOF y CCTON sinterizadas durante 32 h. A partir de las pendientes de dichas curvas se obtienen los valores de susceptibilidad magnética, χ .

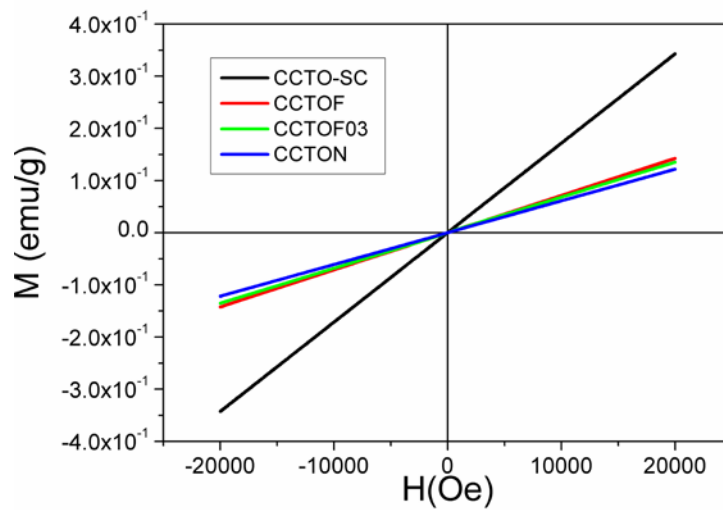


Figura 6.24. Curvas de imanación frente al campo magnético (a) CCTO-SC (b) CCTON (c) CCTOF (d) CCTOF_{0.3}

Como cabría esperar todas las curvas exhiben comportamiento paramagnético, PM, a temperatura ambiente. El CCTO-SC es un material antiferromagnético, AFM, con una temperatura de Neel, T_N , de 25 K. La susceptibilidad del CCTO-SC a temperatura ambiente es $1.71 \times 10^{-5} \text{ emu(g.Oe)}^{-1}$, de acuerdo con resultados previos de otros autores [13]. Sorprendentemente, la sustitución del 1% de los átomos de Ti^{4+} por Fe^{3+} o Nb^{5+} , reduce la susceptibilidad magnética a un valor que es aproximadamente el 40% del valor del CCTO-SC, dando lugar a valores de $7.2 \times 10^{-6} \text{ emu(g.Oe)}^{-1}$ para 1% de Fe^{3+} y $6.06 \times 10^{-6} \text{ emu(g.Oe)}^{-1}$ para 1% de Nb^{5+} . Cabe destacar, que la ausencia de contribución ferromagnética en las muestras dopadas con Fe, indica que no se forman *cluster* o fases secundarias de óxido de hierro en dichas cerámicas. El comportamiento magnético descrito en la [Fig.6.24](#), está en contradicción con los datos descritos por Grubbs y col. [14] que

muestran un aumento de la susceptibilidad magnética al dopar el CCTO con Fe^{3+} . Otra discrepancia con los resultados descritos por Grubbs y col. [14] es que encontraron un aumento de la resistividad del borde de grano, pareciendo existir un acoplamiento entre ambos fenómenos.

Es un hecho reseñable que sólo la sustitución de un 1 % de átomos en posiciones B dé lugar a un cambio tan relevante en la susceptibilidad magnética. Este cambio no puede ser explicado en términos de sustitución del momento magnético del átomo original por el del átomo dopante ya que el Fe se incorpora en el CCTO como Fe^{3+} ($3d^5$) y tiene un momento magnético de $5.9 \mu_B$, mientras que el Nb, que se incorpora como Nb^{5+} ($4s^2$), no presenta momento magnético. Las pequeñas diferencias de susceptibilidad de las muestras dopadas frente al CCTO, son ligeramente superiores en las muestras dopadas con Fe que en las de Nb y no pueden ser explicadas en función del momento magnético del átomo dopante. La diferencia entre el momento magnético efectivo y el esperado para un determinado catión dopante de la red cristalina, implica que la presencia de dopantes modifica el entorno y modula el momento magnético. Un hecho que corrobora esta teoría es que el dopado de CCTO con un 0.3% atómico de Fe^{3+} , origina un valor de susceptibilidad intermedio entre el de la cerámica dopada al 1% con Fe^{3+} y la cerámica CCTON.

En la [figura 6.25](#) se presentan las curvas de susceptibilidad magnética frente a la temperatura para las cerámicas CCTO, CCTOF y CCTON sinterizadas durante 32 h. Además de las diferencias expuestas anteriormente, en la [figura 6.25](#) se observan anomalías en el comportamiento de la susceptibilidad magnética por debajo de la T_N . Para materiales AFM, la susceptibilidad magnética debe satisfacer la ley de Curie-Weiss para $T > T_N$.

$$\chi = \frac{\mu_0 \cdot n \cdot \mu_{\text{eff}}^2}{3 \cdot K_B \cdot (T - \theta)} \quad (\text{Ecuación 6.6})$$

Donde μ_0 es el momento magnético del vacío, μ_{eff} es el momento magnético del Cu^{2+} , n es el número de iones, K_B la constante de Boltzman y θ el parámetro de Weiss que describe las interacciones AFM. Los datos de susceptibilidad magnética en el rango $T > T_N$ pueden ser ajustados a esta expresión considerando el mismo valor de la constante de Weiss para todas las muestras, $\theta = -32 \text{ K}$, valor negativo como cabe esperar para un

material AFM. Ni T_N ni Θ cambian cuando dopamos el material, indicando que el gran cambio en la susceptibilidad a 300 K no se asocia con cambios AFM sino con cambios en los momentos magnéticos individuales.

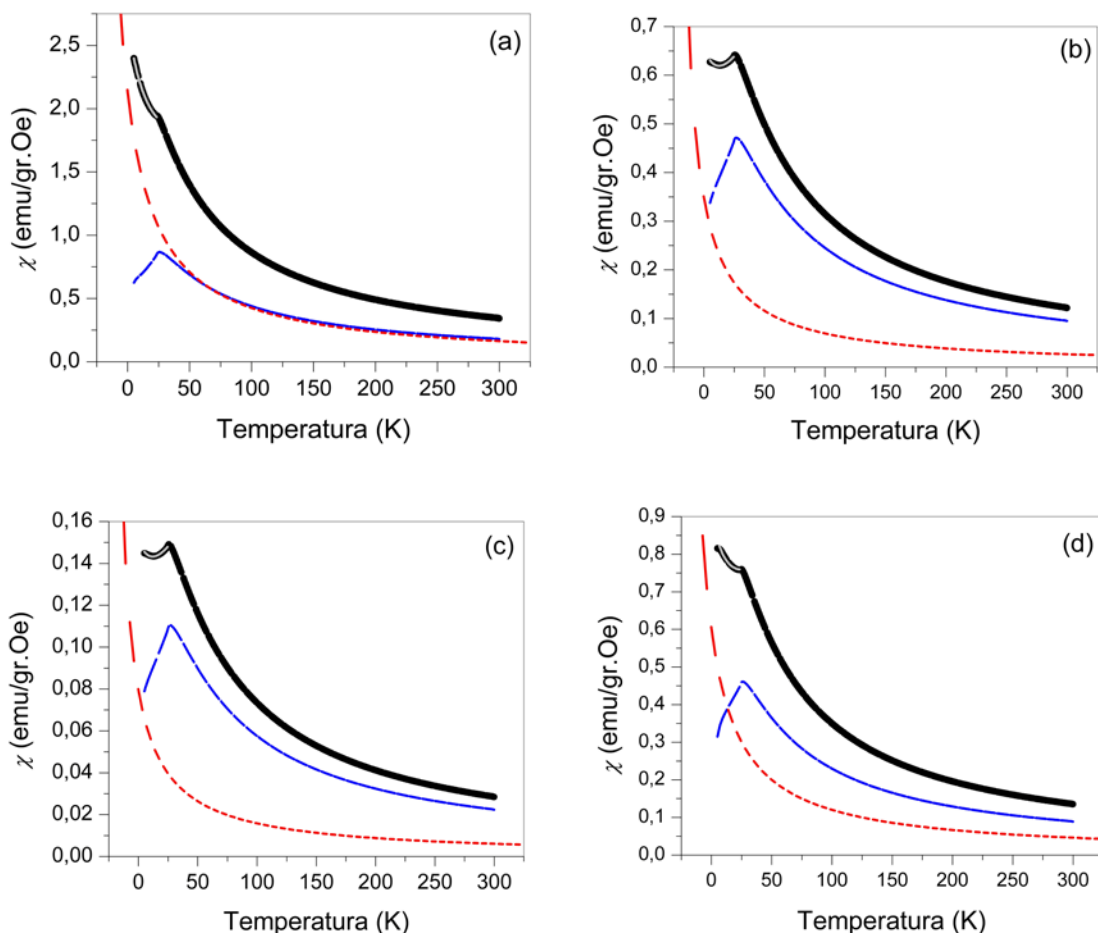


Figura 6.25. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura. La línea negra indica los resultados experimentales, la línea discontinua azul refleja el ajuste AFM y la línea discontinua roja la contribución paramagnética (a) CCTO (b) CCTON (c) CCTOF (d) CCTOF_{0.3}.

En materiales AFM la susceptibilidad magnética por debajo de la transición orden/desorden a T_N , debe disminuir linealmente con la temperatura [15] y el valor a 0 K debe ser $2/3 T_N$ cuando los momentos están orientados al azar como en el caso de materiales cerámicos. En nuestros experimentos, Fig.6.25, los datos por debajo de T_N no se ajustan a esta tendencia y así, después de restar la curva AFM ajustada (línea discontinua azul) a nuestra respuesta medida (línea negra), se observa un comportamiento tipo paramagnético (línea discontinua roja). Como el Cu^{2+} soporta el acoplamiento AFM, la

contribución restante sólo puede ser debida a los cationes Ti^{3+} . El ajuste de la curva a las dos contribuciones nos permite evaluar, por separado, los momentos magnéticos debidos al Cu^{2+} y a los cationes Ti. Este método ayuda a diferenciar la contribución magnética de los cationes alojados en posiciones A y B (sin considerar los cationes calcio que no deberían contribuir a la respuesta magnética), siempre teniendo en cuenta que no se puede descomponer la respuesta magnética de una red cristalina.

La existencia de dos subredes magnéticas acopladas contribuye al entendimiento de la inusual interacción tipo supercanje de los cationes Cu a través del Ti^{4+} , que da lugar a un ordenamiento AFM en el CCTO [16]. Estos ajustes se observan en la [tabla 6.8](#).

Tabla 6.8. *Parámetros del ajuste magnético.*

	Θ (K)	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)/\text{Ti}$	Θ (K)	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)/\text{Cu}$
CCTO-SC	-39.58	1.7	-25	2.13
CCTON	-30.26	0.68	-25	1.53
CCTOF0.3	-29.45	0.90	-25	1.48
CCTOF	-29.88	0.32	-25	0.73

En la cerámica CCTO-SC este ajuste origina $1.7 \mu_B$ por cada posición magnética para la contribución PM, coincidiendo este valor con el esperado para el catión Ti^{3+} . La contribución AFM presenta un valor de $2.13 \mu_B$ por posición o sitio magnético, coincidiendo de nuevo con el valor esperado para el Cu^{2+} . Al dopar, tanto con Fe^{3+} como con Nb^{5+} , los momentos magnéticos disminuyen mientras que el valor de T_N de la fase que se vuelve AFM permanece prácticamente constante. El dopado con Nb^{5+} , disminuye la susceptibilidad magnética aproximadamente $1 \mu_B$ por posición magnética de Ti y $0.6 \mu_B$ por sitio de Cu, mientras que el dopado con Fe^{3+} disminuye hasta $1.4 \mu_B$ en ambas posiciones.

La buena concordancia de estos ajustes confirma que la susceptibilidad magnética anómala por debajo de T_N se debe a la presencia de Ti^{3+} como han sugerido previamente otros autores [13]. El hecho de que existan más cationes Ti^{3+} en el CCTO-SC puede relacionarse con la mayor presencia de fase intergranular rica en cobre y por tanto menor cantidad de cationes cobre en la estructura cristalina del CCTO, que provoca la reducción de los cationes Ti^{4+} a Ti^{3+} para compensar las vacantes de cobre generadas. Como se

expuso en capítulos anteriores, la cantidad de cationes cobre en el sistema satisface el criterio de composición estequiométrica y así, su presencia intergranular implica deficiencia en el interior de los granos. El dopado de CCTO produce una disminución de la fase intergranular rica en cobre, lo que implica una disminución de las vacantes de cobre y una menor presencia de Ti^{3+} .

Los resultados anteriores evidencian la existencia de dos contribuciones magnéticas acopladas en materiales tipo CCTO. La componente tipo PM predomina a baja temperatura y puede ser asociada al observado aumento de la resistividad por debajo de 150 K [17,18]. Este hecho experimental introduce nuevas pistas para entender el origen de la relajación de baja temperatura cercana a la temperatura de acoplamiento AFM que provoca el aumento de la resistividad y da lugar a la desaparición de la respuesta dieléctrica gigante. A temperaturas por encima de 150 K, la contribución tipo paramagnética se reduce y aumenta la conductividad que permite la aparición de la respuesta dieléctrica gigante. En el CCTO-SC, el comportamiento tipo paramagnético es comparable, en susceptibilidad magnética, a la respuesta a AFM, siendo el material más resistivo en el rango de temperatura bajo estudio y la respuesta dieléctrica más moderada.

Además, de la comparación entre los resultados magnéticos y los valores de constante dieléctrica medidos para las diferentes muestras, se infiere que existe una relación directa entre la permitividad y la susceptibilidad AFM. Debido a que la susceptibilidad AFM es proporcional a la cantidad de átomos de Cu^{2+} en posiciones ordenadas de la red, éste resultado indica que la constante dieléctrica del material está influenciada por la concentración de átomos de cobre y de vacantes.

Estos hallazgos muestran que existe una correlación entre la inusual respuesta dieléctrica y las propiedades magnéticas a través de los cationes reducidos Ti^{3+} y la existencia de vacantes de cobre en la red cristalina. Sin embargo, la determinación de vacantes de cobre es difícil de establecer y sólo se observan mediante evidencias indirectas, tal y como se ha presentado aquí mediante la comparación de la respuesta magnética del material.

6.4 Comentarios finales

La caracterización estructural y microestructural de las cerámicas dopadas, CCTOF y CCTON, revela una disminución de la fase intergranular rica en cobre y, en consecuencia, se produce una mayor incorporación de cobre en el interior de grano así como la inhibición del crecimiento exagerado de los granos respecto a las cerámicas CCTO-SC. Las cerámicas dopadas presentan un tamaño medio de grano más pequeño y bordes de grano de menor espesor. Estas diferencias microestructurales se reflejan en las propiedades eléctricas de las cerámicas y así, las cerámicas CCTOF y CCTON presentan mayores valores de constante dieléctrica a 32 h y menor dependencia de las pérdidas dieléctricas con la frecuencia, siendo las cerámicas dopadas con Fe^{3+} las que presentan las mejores propiedades dieléctricas. La constante y las pérdidas dieléctricas presentan valores muy elevados a baja frecuencia. Este comportamiento está relacionado con la respuesta que presenta la componente imaginaria de la constante dieléctrica, asociada a fenómenos de conducción. La constante y las pérdidas dieléctricas a media-alta frecuencia guardan correlación con la componente real o capacitiva de la permitividad y se asocian a la región electroactiva de borde de grano. Esta información junto a los resultados obtenidos mediante el formalismo de impedancias pone de manifiesto que el borde de grano no tiene un carácter marcadamente aislante como requiere el modelo IBLC y, por el contrario, presenta un comportamiento tipo semiconductor, siendo necesario un modelo que incorpore las características encontradas.

Bibliografía

-
- [1] R. D. Shannon, “*Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*”, Acta. Cryst. A, **32**, 751-767 (1976).
- [2] N. Kolev, R. P. Bonchet, A. J. Jacobson, V. N. Popov, V. G. Hadjiev, A. P. Livinchuk y M. N. Iliev, “*Raman spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, Phys. Rev. B., **66**, 132102 (2002).
- [3] L. Chen, X. Yang, J. Chen, J. Liu, H. Wu, H. Zhan, C. Liang, y M. Wu, “*Continuous Shape- and Spectroscopy-Tuning of Hematite Nanocrystals*” Inorg. Chem., **49**, 8411–8420 (2010)
- [4] S. Sarkar, B. K. Chaudhuri y H. D. Yang, “*Nanostripe domains in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Its origin and influences on high permittivity response*”, J. Appl. Phys., **108**, 014114 (2006).
- [5] T-T. Fang, L-T. Mei y H-F. Ho, “*Effects of Cu stoichiometry on the microestructure, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses and stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, Acta Mater., **54**, 2867-2875 (2006).
- [6] L. S. Kau, D. J. Spira-Solomon, J. E. Penner-Habu, K. O. Hodgson y E. I. Solomon, “*X-ray absorption edge determination of the oxidation state and coordination number of copper. Application to the type 3 site in *Rhus vernicifera* laccase and its reaction with oxygen*”, J. Am. Ceram. Soc., **109**, 6433-6442 (1987).
- [7] J. Ross MacDonald, “*Impedance Spectroscopy*”, Ed. Wiley, New York, (1987).
- [8] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison y A. R. West, “ *$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor*”, Appl. Phys. Lett., **80**, 2153-2155 (2002).
- [9] J. Irvine, D. C. Sinclair y A.R. West, “*Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy*”, Adv. Mater., **2**, 132-138 (1990).
- [10] L. Ni y X. M. Chen, “*Dielectric relaxation and formation mechanism of giant dielectric constant step in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*”, Appl. Phys. Lett., **91**, 122905 (2007).
- [11] R. C. Buchanan, “*Ceramic Materials for Electronics*”, Ed. Marcel Dekker (1986).
- [12] S-Y. Chung, J-H. Choi y J-K. Choi, “*Tunable current-voltage characteristics in polycrystalline calcium copper titanate*”, Appl. Phys. Lett., **91**, 091912 (2007).
- [13] M. A. Pires, C. Israel, W. Iwamoto, R. R. Urbano, O. Agüero, I. Torriani, C. Rettori, y P. G. Pagliuso, “*Role of oxygen vacancies in the magnetic and dielectric properties of the high-dielectric-constant system $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An electron-spin resonance study*”, Phys. Rev. B., **73**, 224404 (2006).

- [14] R. K. Grubbs, E. L. Venturini, P. G. Clem, J. J. Richardson, B. A. Tuttle y G. A. Samara, “*Dielectric and Magnetic Properties of Fe- and Nb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, Phys. Rev. B., **72**, 104111 (2005).
- [15] K. H. J. Buschow y F. R. de Boer, “*Physics of Magnetism and Magnetic Materials*”, Kluwer Acad. Press (2004).
- [16] C. Lacroix, “*Crystallographic and magnetic-structures of materials with threefold orbital degeneracy - application to $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, J. Phys. C, **13**, 5125-5136 (1980).
- [17] D. Capsoni, M. Bini, V. Massarotti, G. Chiodelli, M. C. Mozzati y C. B. Azzoni, “*Role of Doping and CuO Segregation in Improving the Giant Permittivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, J. Solid State Chem., **177**, 494–500 (2004).
- [18] D. L. Sun, A. Y. Wu y S. T. Yin, “*Structure, properties, and impedance spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by sol-gel process*”, J. Am. Ceram. Soc., **91**, 169-173 (2008).

CAPÍTULO 7

ESTRUCTURA DEL BORDE DE GRANO EN CERÁMICAS TIPO $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

7. ESTRUCTURA DEL BORDE DE GRANO EN CERÁMICAS

TIPO $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

En los capítulos anteriores se han descrito las características estructurales, microestructurales y eléctricas de las cerámicas CCTO, obtenidas por reacción en estado sólido según dos procesos distintos y dopadas con cationes donadores y aceptores. El resultado de este estudio ha permitido entender algunos aspectos microestructurales y eléctricos de las cerámicas, así como el establecimiento de relaciones entre ellos. Durante la discusión de esta información, han surgido respuestas a algunas preguntas previas y se han originado nuevas incógnitas. De este modo, la dificultad para explicar los resultados experimentales en base al modelo IBLC, ha motivado el planteamiento de una estructura de borde de grano diferente a la argumentada con dicho modelo. En este capítulo se recogen los aspectos disonantes con el modelo IBLC surgidos durante la discusión de los resultados y se argumenta la estructura del borde de grano bajo un nuevo enfoque.

7.1 Aspectos experimentales que incumplen los requisitos necesarios para aplicar el modelo IBLC

El modelo IBLC, supone, como se describió en la introducción, que existe una capa de alta resistencia rodeando los granos de CCTO. La respuesta dieléctrica está gobernada por los bordes de grano y no por la permitividad efectiva del interior de grano.

7.1.1 Aspectos microestructurales

El análisis microestructural de las cerámicas tipo CCTO bajo estudio, indica que al aumentar el tiempo de sinterización aumenta el tamaño de grano medio y disminuye el espesor de la fase secundaria alojada en borde de grano. Este cambio microestructural lleva asociado un aumento de la constante dieléctrica de acuerdo con las premisas establecidas

en el modelo IBLC. Sin embargo, tal como se discutió en el capítulo 5, ni la diferencia de permitividad de dos materiales CCTO, de idéntica composición pero diferente procesamiento, ni la evolución de la permitividad con el tiempo de sinterización, pueden explicarse en base a diferencias dimensionales en términos de un cociente entre el tamaño de grano y el espesor del borde de grano, como propone el modelo IBLC. El estudio de la constante dieléctrica de las cerámicas empleando la corrección del modelo IBLC bimodal, que se ajusta más fiablemente a la microestructura de las cerámicas, tampoco es capaz de correlacionar la evolución del tamaño de grano y del borde de grano con la evolución de la permitividad. De este modo, se pone de manifiesto que la naturaleza de la fase intergranular evoluciona con el tiempo de sinterización y es necesario tener en cuenta su valor de permitividad para poder estimar el valor de la permitividad del material, según el modelo IBLC. Sin embargo esta nueva corrección del modelo IBLC implica, en algunos casos, la necesidad de que la fase intergranular adopte valores de permitividad muy elevados, como ocurre en el caso de los materiales dopados.

7.1.2 Aspectos eléctricos

La rectificación de la curva I-V disminuye con el tiempo de sinterización indicando que la barrera de potencial existente en los bordes de grano es menor, es decir, la diferencia de conducción entre los dos medios (grano y borde de grano) disminuye. Además, la caracterización de las cerámicas mediante espectroscopía de impedancia, demuestra que la resistencia de la región electroactiva asociada al borde de grano disminuye su resistividad con el tiempo de sinterización, por lo que no presenta carácter aislante. Las medidas de conductividad reflejan que al aumentar la temperatura la resistividad del borde de grano es similar a la del interior de grano, confirmando que no presentan naturaleza aislante.

Algunos autores como Chen y col. [1], postulan que el CCTO cerámico está compuesto por granos semiconductores o aislantes y bordes de grano de tipo conductor, descartando que la alta constante dieléctrica del material derive del efecto capacitivo de la capa barrera de borde de grano. Las propiedades dieléctricas del CCTO se explican en este caso, en base a un modelo morfológico de granos sin bloquear con barreras internas conductoras [2]. De este modo, las barreras conductoras se encuentran interrumpidas por

granos aislantes y la constante dieléctrica estática efectiva puede expresarse con la igualdad:

$$\varepsilon_r(0) = (\varepsilon_{\text{GB}} + 2) / (1 - 32Na^3/27) - 2 \quad (\text{Ecuación 7.1})$$

Donde $\varepsilon_r(0)$, N y a son la constante dieléctrica de borde de grano, la densidad de bordes conductores y el radio de la sección de la barrera, respectivamente. De acuerdo con esta igualdad la disminución del espesor de borde de grano se traduce en una menor constante dieléctrica. Por tanto, las cerámicas objeto de estudio en la presente memoria no pueden explicarse en base a este modelo.

7.2 Estructura del borde de grano en cerámicas tipo CCTO

Un material semiconductor policristalino está compuesto por tres regiones eléctricas diferentes: (i) Bordes de grano o interfases. (ii) Regiones de carga espacial, que surgen alrededor de los bordes de grano y son responsables de mantener la “electroneutralidad”. (iii) Interiores de grano, que manifiestan propiedades similares a las del material en una fase monocristalina.

Se considera una interfase a un número pequeño de capas atómicas que separan dos sólidos en íntimo contacto mutuo, y cuyas propiedades generales difieren notablemente de aquellas que se observan en el interior de los materiales que dicha interfase separa. Un borde de grano se define como una interfase monofásica que involucra una falta de orientación relativa entre dos redes cristalinas adyacentes.

Pike [3], propone un modelo que muestra la formación de un borde de grano eléctricamente activo uniendo dos granos semiconductores idénticos separados por una capa intermedia de material de borde de grano en el cual se establece la formación de la barrera, [figura 7.1.a](#). El borde de grano está compuesto mayoritariamente por el mismo material que los granos, además de defectos y dopantes que dan lugar a estados ligados aceptores que caen dentro del gap de energías del semiconductor. La acumulación de carga en la interfase o borde de grano provoca dos regiones de carga espacial a cada lado de la interfase, apantallando los niveles ionizados del grano semiconductor [4], creando con ello

una región de carga espacial (capa de deflexión), que genera un campo electrostático en la zona. La existencia de dicho campo provoca la curvatura de las bandas de energía, originando la formación de una barrera Schottky de potencial en el borde de grano que impide el movimiento de portadores entre uno y otro grano. La existencia de una barrera de potencial a cada lado del grano da lugar a una doble barrera Schottky, como se muestra en la figura 7.1.b.

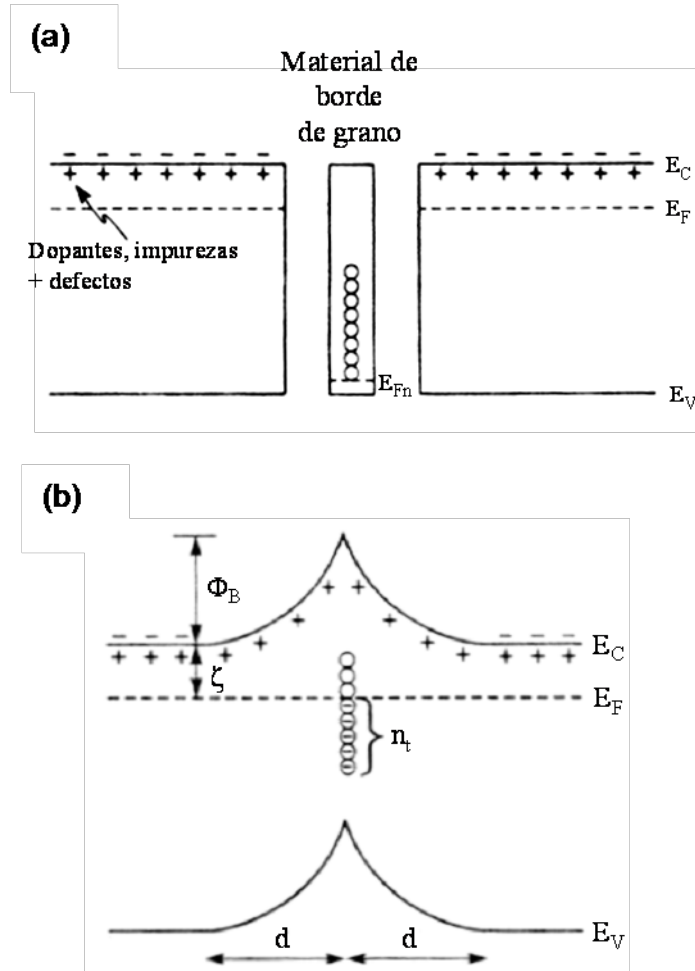


Figura 7.1. Simulación de la formación de una barrera de potencial en un borde de grano eléctricamente activo. (a) Unión de dos granos semiconductores separados por una capa intermedia de material de borde de grano. (b) Formación de la barrera Schottky de potencial. Φ_B es la altura de la barrera y d es la anchura de la zona espacial de carga o zona de deflexión. E_c es el fondo de la banda de conducción, E_F es el nivel de Fermi, E_v es la banda de valencia E_{Fn} es el nivel de Fermi del material del borde de grano y n_t representa la carga atrapada en la interfase.

La aplicación de un voltaje V a través del borde de grano, conlleva la distorsión de la estructura de bandas, según se observa en la [figura 7.2](#).

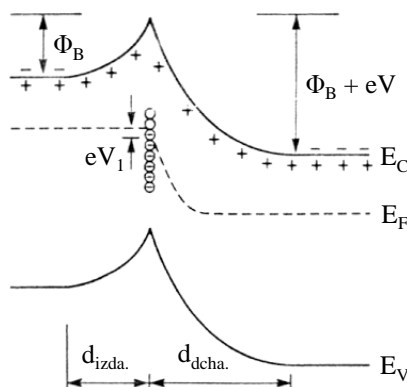


Figura 7.2. Efecto del voltaje aplicado sobre la estructura de bandas de un borde de grano eléctricamente activo.

La altura de la barrera de potencial dependerá tanto del voltaje aplicado como de la densidad de estados superficiales. Al disminuir la altura de la barrera por efecto del voltaje aplicado pueden rellenarse nuevos estados de interfase que se encontraban vacíos, de tal forma que la carga atrapada aumentará y con ello la altura de la barrera. Cuando se aumenta el voltaje aplicado se modifica la altura de la barrera debido a dos efectos contrapuestos: un efecto directo que tiende a disminuir Φ_B ([Fig.7.1](#)) y otro indirecto que tiende a aumentar la carga atrapada y por tanto a aumentar Φ_B . A este fenómeno se le conoce con el nombre de anclaje de la barrera de potencial [5]. La saturación de la barrera sólo se producirá cuando todos los estados de interfase hayan sido ocupados, lo cual es función del voltaje aplicado pero también de la concentración y naturaleza de los estados superficiales.

Las cerámicas CCTO son eléctricamente heterogéneas y poseen al menos dos regiones eléctricas diferentes, el interior y el borde de grano. Tanto Chung y col. [6] como Capsoni y col. [7] realizaron medidas I-V con microcontactos, microscopía de fuerza *Kelvin Probe* y medidas de resistividad y potencia termoeléctrica en granos individuales y a través de las fronteras entre granos. Los resultados constatan que los granos son

semiconductores tipo n, existiendo una gran barrera de potencial en los bordes de grano que refleja el carácter aislante de los mismos. Sin embargo, otros autores [8,9] proponen que la conducción en CCTO conformado como lámina delgada puede ser de tipo p, dependiendo el tipo de conductividad (p ó n) de la preparación de las muestras y del rango de temperatura de medida [10]. Sin embargo, la conducción tipo p no ha sido descrita para materiales cerámicos tipo CCTO. La naturaleza del borde de grano también ha sido objeto de controversia; algunos estudios indican que su carácter es aislante, mientras que otros autores apuntan a la existencia de estados aceptores en el borde de grano [6,11] o a la naturaleza semiconductor tipo p, en el sentido de una interfase de óxidos de metales de transición deficiente en metales y rica en oxígeno [12].

Existe un desconocimiento general acerca de la composición del borde de grano y de la fase intergranular, así como de los mecanismos de compensación de carga involucrados en la formación e incorporación de dicha fase al interior de los granos. Esta falta de información radica en la dificultad que entraña la medida de materiales con espesores tan pequeños. En la presente memoria las cerámicas se han tratado térmicamente con el fin de evidenciar dichas barreras, si bien este tratamiento sólo sirve para recrystalizar la composición del eutéctico y no refleja la cantidad total de cobre. A pesar de la dificultad para caracterizar el borde de grano, parece existir un acuerdo en que la fase intergranular está compuesta por óxido de cobre como componente principal y TiO_2 [13,14,15], además de diferentes tipo de defectos y estados de oxidación de los cationes constituyentes de dicha fase. El papel del CaO en dicha fase intergranular no ha sido considerado hasta la fecha.

Las cerámicas basadas en CuO son semiconductoras tipo p [16] y presentan una resistividad dc tan baja como $\sim 5 \Omega \text{ cm}^{-1}$ [17], que aumenta en más de un orden de magnitud cuando se trata térmicamente a temperaturas superiores a 1000°C y se enfría a $3^\circ\text{C}/\text{minuto}$, debido a la coexistencia con Cu_2O [17]. Las dificultades en determinar la naturaleza de la fase secundaria crecen extraordinariamente si se tienen en cuenta los estados de oxidación de las fases ricas en cobre.

En el presente estudio no se ha determinado el signo de los portadores, asumiendo que la conducción es de tipo n en el interior de los granos. El borde de grano presenta carácter semiconductor, como se infiere de las medidas de conductividad descritas en el

capítulo 6 y, en consonancia con la presencia de fase intergranular rica en cobre y los datos descritos en la bibliografía, [11,12] debe ser tipo p.

La caracterización microestructural y eléctrica de los materiales CCTO bajo estudio en la presente memoria, ha puesto de manifiesto la existencia de distintos tipos de bordes de grano o interfases, que evolucionan con el tiempo de sinterización y la adición de dopantes. La fase intergranular evoluciona composicional y dimensionalmente como se ha podido constatar experimentalmente. En este escenario, el comportamiento del borde de grano de nuestros materiales no se puede explicar con un único modelo de barrera intergranular, como la doble barrera Schottky con carácter aislante tal y como propone el modelo IBLC.

En la [figura 7.3](#) se presenta un modelo de la doble barrera tipo Schottky formada en los bordes de grano para cerámicas CCTO, en el que se diferencia la región de borde de grano, de deflexión ó carga acumulada y de borde de grano. Las siglas E_C , E_F y E_V corresponden a la energía de la banda de conducción, de la banda de valencia y del nivel de Fermi respectivamente, y Φ_B indica la altura de la barrera de borde de grano.

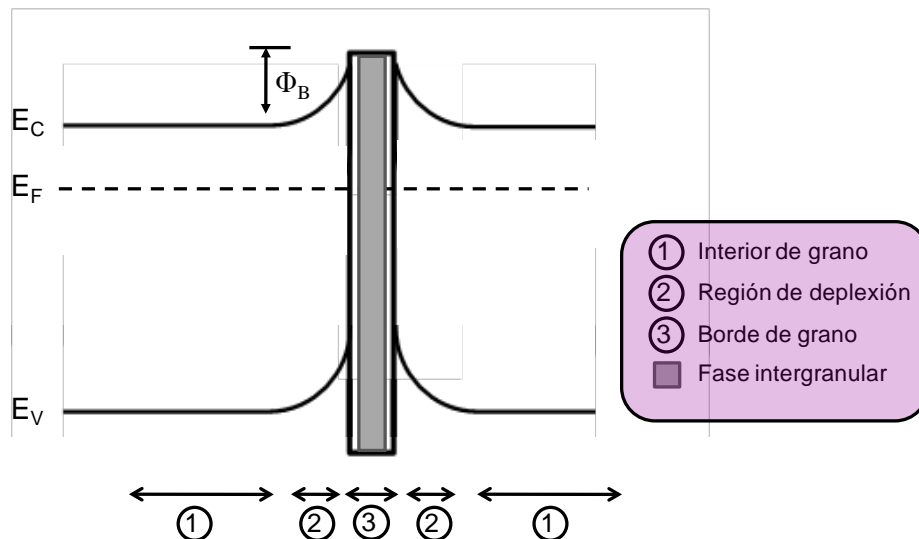


Figura 7.3. Modelo del borde de grano tipo barrera Schottky para cerámicas tipo CCTO.

El modelo propuesto para esta doble barrera puede entenderse como una unión de tipo n-p-n, en la que el interior de grano se considera un semiconductor de tipo n y el borde de grano un semiconductor de tipo p, como se expone en la [figura 7.4](#). En este modelo la altura de la barrera, Φ_B , se define como la diferencia de energías entre la banda de conducción del interior y del borde de grano.

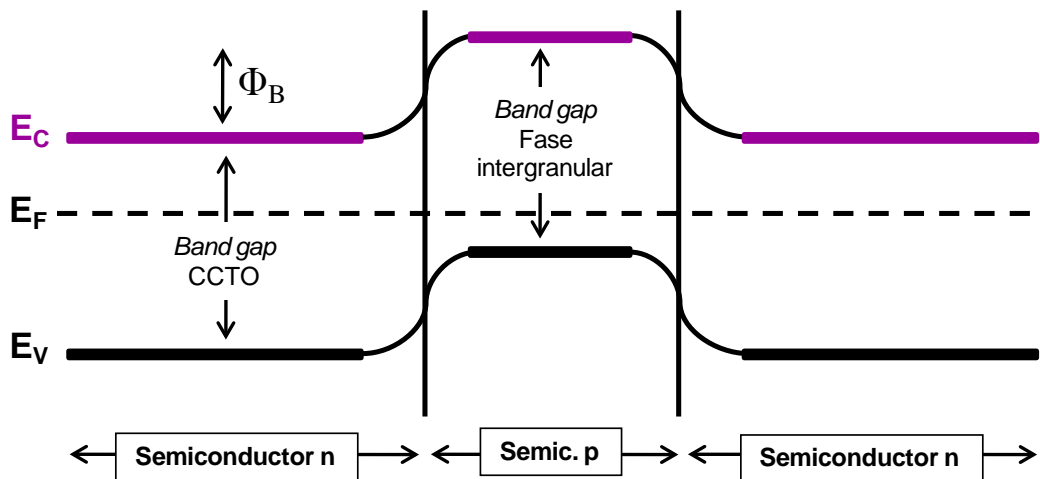


Figura 7.4. Diagrama de energía de bandas para cerámicas tipo CCTO.

La unión n-p-n puede dar lugar a dos escenarios en función de cómo varíe la naturaleza de la región de conducción p:

- 1) Al aplicar un voltaje a través del borde de grano disminuye la barrera de potencial hasta que se alcance un voltaje tal que se produzca la conducción a través de la misma. En este caso la unión n-p-n se comportaría de forma similar a como lo hace una barrera Schottky.
- 2) Al aplicar un voltaje a través del borde de grano aumenta la barrera de potencial. Este proceso tiene lugar con un aumento de los portadores en la región de deflexión de la barrera, que alcanzaría un valor límite en el que se satura y se produciría la conducción a través de la fase intergranular.

En la **figura 7.5** se ilustran los dos comportamientos del borde de grano, basado en una unión n-p-n. En la **Fig7.5.a**, se observa el esquema de un comportamiento de la barrera intergranular según una doble barrera tipo Schottky y en la **Fig.7.5.b**, la conducción a través de la fase intergranular. Los dos modelos de conducción planteados pueden dar lugar a una acumulación de carga en la interfase de borde de grano y originar polarización aparente. Este fenómeno capacitivo tiene como resultado un aumento de la permitividad aparente del sistema. La acumulación de carga explica los fenómenos asociados con la carga espacial y la naturaleza de las pérdidas dieléctricas a baja temperatura. El modelo propuesto presenta la gran ventaja de que permite conciliar la existencia de diferentes tipos de barreras en un mismo material y su evolución con el tiempo. El modelo IBLC se ve reflejado en un caso particular en el que la barrera de potencial sea tal que se pueda considerar como una barrera rectificadora aislante. Una implicación interesante derivada del presente modelo, es el requerimiento de formar una fase intergranular de pequeño espesor altamente resistiva. Para conseguir este efecto, se deben desarrollar nuevos materiales en los que la fase intergranular vea reducida su conductividad, en base a los requisitos establecidos en esta memoria. Por el contrario, deberán estudiarse nuevos materiales con bordes de grano conductores y sensibles a la atmósfera de tratamiento, que desempeñen funciones no consideradas hasta ahora. De esta forma, en un futuro se podrán desarrollar materiales para su aplicación en el campo de sensores, basados en el modelo propuesto.

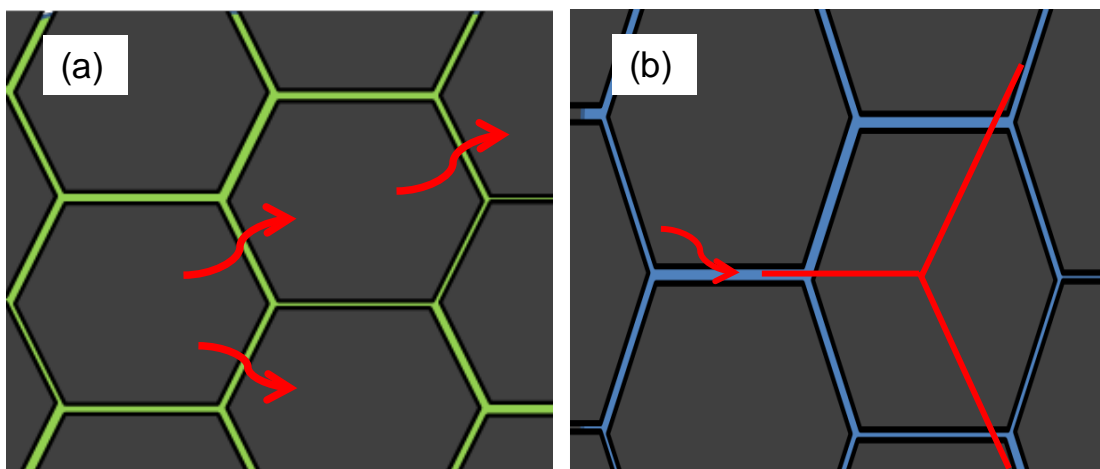


Figura 7.5. Esquema de la conducción para cerámicas tipo CCTO. (a) Conducción a través del borde de grano. (b) Conducción a través de la fase intergranular.

En la [figura 7.6](#) se presenta la dependencia de la capacidad de un campo bias, a frecuencias seleccionadas en un rango de 10^2 - 10^6 Hz. La medida se realizó barriendo el campo bias en tres pasos, de 0 a 6 V, de 6 a -6 V y de -6 a 0 V, para cada frecuencia seleccionada, asumiendo una amplitud de oscilación de 0.1 V. Las medidas se realizaron sobre una cerámica CCTON sinterizada 32 h ya que la naturaleza oxidativa del Nb^{5+} inibe la reducción del Ti^{4+} y Cu^{2+} , como se expuso en el capítulo 6, y se minimizan los efectos debidos a la presencia de distintos estados de oxidación de los cationes presentes en la estructura. Estas medidas se han realizado también sobre muestras sinterizadas a tiempos cortos y dopadas con Fe^{3+} observándose las mismas tendencias, si bien, el efecto no es tan evidente como en CCTON a tiempos largos de sinterización.

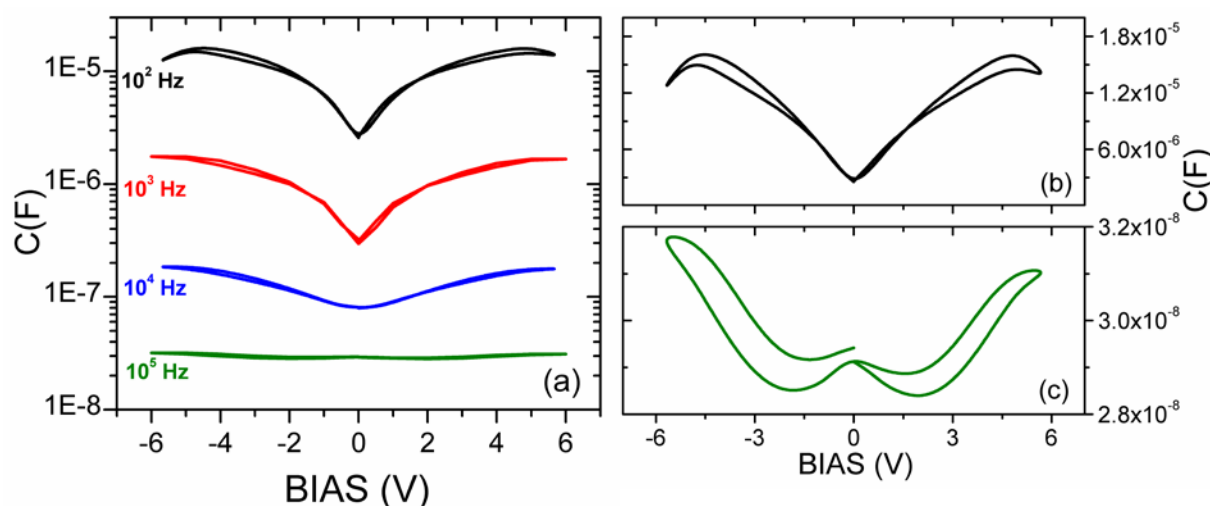


Figura 7.6. (a) Evolución de la capacidad en función de un campo bias y frecuencias seleccionadas para una cerámica CCTON sinterizada durante 32 h (b) ampliación de la medida realizada a 10^2 Hz y (c) ampliación de la medida realizada a 10^5 Hz.

La evolución de la capacidad bajo la aplicación de un campo bias varía su comportamiento con la frecuencia, siendo las curvas simétricas respecto al campo bias cero. Al aumentar la frecuencia de medida, la curva sufre una inversión.

En el rango de 10^2 - 10^4 Hz, [Fig.7.6.a](#), la curva presenta un comportamiento similar al de un óxido metálico semiconductor, MOS, acrónimo de su definición anglosajona *Metal Oxide Semiconductor*, si bien la respuesta es simétrica al presentar una barrera doble. La capacidad en un estructura MOS depende del voltaje bias aplicado, que da lugar

a tres regiones de operación separadas por dos voltajes, en base a los cuales definiremos el comportamiento de la cerámica CCTON:

- 1) Región de acumulación: los portadores móviles del grano se acumulan en la superficie
- 2) Región de deflexión: se crea una capa de carga espacial y no existen portadores móviles.
- 3) Región de inversión: en la que los portadores de signo contrario se agregan en la superficie para “invertir” la conductividad.

En la región de 10^2 - 10^4 Hz, se observa que al aumentar el campo bias aumenta la capacidad hasta un valor de campo determinado donde el valor de la capacidad se satura. El aumento de la capacidad con el campo bias implica que la barrera de potencial atrapa una mayor cantidad de carga en la región de deflexión, Fig.7.6.b. Este proceso presenta un límite, a partir del cual un aumento del campo se debe traducir en una inyección de portadores desde el interior de grano a la fase intergranular. Un aumento de la carga en la zona de deflexión produce así mismo un campo local que afecta a la polarización de las regiones cercanas. Este comportamiento no se corresponde con el relacionado con barreras tipo Schottky donde el aumento de campo bias da lugar a una reducción de la capacidad.

Al aumentar la frecuencia, Fig.7.6.c, la contribución del interior de grano es cada vez más importante y se alcanza una reducción de la capacidad con el campo bias aplicado que estará de acuerdo con el comportamiento de un dieléctrico normal.

En la figura 7.7 se presenta la polarización de la cerámica CCTO-DC bajo la aplicación de un campo bias a frecuencias seleccionadas. A baja frecuencia, la cerámica presenta un ciclo de tipo antiferroeléctrico. Este tipo de ciclos en realidad está relacionado con la existencia de carga libre, como se evidencia por la ausencia de saturación del ciclo a altos valores de campo bias. Los valores de polarización son muy bajos e incluso, si estos se deben a fenómenos de movilidad de carga, implicarían que la carga involucrada es pequeña. Un aumento de la superficie capaz de acumular dicha carga debida, por ejemplo, al menor tamaño de grano, aumenta la cantidad de carga disponible produciéndose un aumento de la capacidad. Del mismo modo, un aumento del número de portadores disponibles en el material aumentaría la conductividad, provocando un efecto similar. A

altas frecuencias el comportamiento es lineal sin evidencias de curvas de tipo ferroeléctrico o relaxor. La polarización a baja frecuencia es atribuida a la coexistencia de un campo eléctrico interno y la acumulación de carga libre, mientras que la polarización a alta frecuencia estará más relacionada con el efecto de dicho campo sobre los dipolos del material y, en particular, sobre la posible rotación de los octaedros de TiO_6 . Los fenómenos descritos son responsable de las pérdidas dieléctricas observadas tanto a baja como a alta frecuencia.

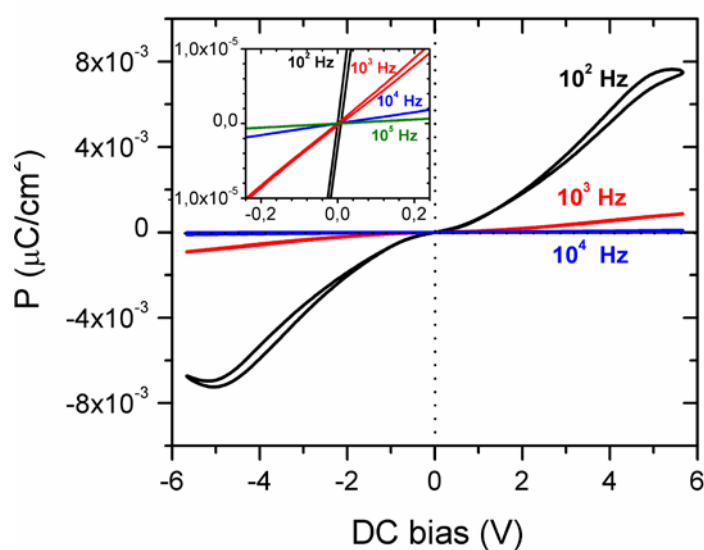


Figura 7.7. Dependencia de la polarización con el campo bias a frecuencias seleccionadas para una cerámica CCTON sinterizada durante 32h. El inserto muestra una ampliación de la región de bajo campo bias.

7.3 Comentarios finales

El alto valor de constante dieléctrica del CCTO se puede describir como un efecto de condensador de capa barrera asociado al borde de grano, modelo IBLC, en el sentido de que la alta constante dieléctrica se debe a un efecto de borde de grano y no a la estructura cristalina de la perovskita. Sin embargo, los resultados experimentales expuestos en los capítulos anteriores presentan elementos que no se pueden explicar en base a una barrera aislante en el borde de grano, básicamente porque se trata de una barrera de carácter

semiconductor. Por otro lado, se ha evidenciado la coexistencia de bordes de grano de diferente naturaleza que dificultan la conciliación con el modelo IBLC, a pesar de obtener una mejora del mismo si se tienen en cuenta tanto la estructura bimodal del material como la evolución en composición de la fase intergranular.

En este trabajo se propone un modelo para la barrera en CCTO consistente en una unión n-p-n, que comprende una fase intergranular semiconductor tipo p entre dos granos semiconductores tipo n de CCTO. Esta unión n-p-n permite conciliar la existencia de barreras de diferente naturaleza, en base a dos escenarios de respuesta de la altura de la barrera frente a un campo eléctrico. La elevada capacidad de los materiales cerámicos tipo CCTO está basada en la capacidad efectiva que se acumula en dicha barrera. No obstante, es necesario un estudio más detallado de la naturaleza de los portadores que contribuyen a la conducción, para poder establecer un modelo con mayor precisión.

Bibliografía

- [1] K. Chen, G. Li, F. Gao, J. Lui, J. M. Liu y J. S. Zhu, “*Conducting grain boundaries in the high-dielectric-constant ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, J. Appl. Phys., **101**, 074101 (2007).
- [2] M. H. Cohen, J. B. Neaton, L. He y D. Vanderbilt, “*Extrinsic models for the dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, J. Appl. Phys., **94**, 3299-3306 (2003).
- [3] G. E. Pike, “*Semi-conducting polycrystalline ceramics*”, Mater. Sci. Technol., **11**, 731-754, M. V. Swain, VCH, Weinheim, Germany (1994).
- [4] F. Greuter, G. Blatter, F. Stucki y M. Rossinelli, “*Conduction Mechanism in ZnO Varistor: An Overview*”, Adv. Varistor Technol. Ceram. Trans., 31-35, L. M. Levinson. Amer.Ceram. Soc., Westerville, OH (1989).
- [5] D. Fernández Hevia, J. de Frutos, A. C. Caballero y J. F. Fernández, “*Mott-Schottky behaviour of strongly pinned barriers and characterization of ceramic varistors*”, J. Appl. Phys., **92**, 2890-2898 (2002).
- [6] S. Y. Chung, I. D. Kim y S. J. L. Kang, “*Strong nonlinear current–voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate*”, Nat. Mater., **3**, 774-778 (2004).
- [7] D. Capsoni, M. Binia, V. Massarotti, G. Chiodellib, M. C. Mozzatica y C. B. Azzoni, “*Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, Solid State Chem., **177**, 4494-4500 (2004).
- [8] G. Deng, T. Yamada y P. Muralt, “*Evidence for the existence of a metal-insulator-semiconductor junction at the electrode interfaces of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film capacitors*”, Appl. Phys. Lett., **91**, 202903 (2007).
- [9] E. Joanni, R. Savu, P. R. Bueno, E. Longo y J. A. Varela, “*P-type semiconducting gas sensing behavior of nanoporous rf sputtered $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films*”, Appl. Phys. Lett., **92**, 132110 (2008).
- [10] G. Deng, Z. He y P. Muralt, “*Physical aspects of colossal dielectric constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films*”, J. Appl. Phys., **105**, 084106 (2009).
- [11] S. Y. Chung, J. H. Choi y J. K. Choi, “*Tunable current-voltage characteristics in polycrystalline calcium copper titanate*”, Appl. Phys. Lett., **91**, 091912 (2007).
- [12] M. A. Ramirez, P. R. Bueno, J. A. Varela y E. Longo, “*Non-Ohmic and dielectric properties of a $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system*”, Appl. Phys. Let., **89**, 212102 (2006).

- [13] P. Leret, J. F. Fernández, J. De Frutos y D. Fernández-Hevia, “*Nonlinear I–V Electrical Behaviour of Doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics*”, J. Eur. Ceram. Soc., **27**, 3901–3905 (2007).
- [14] T. T. Fang y L. T. Mei, “*Evidence of Cu Deficiency: A Key Point for the Understanding of the Mystery of the Giant Dielectric Constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* ”, J. Am. Ceram. Soc., **90**, 638–640 (2007).
- [15] Y. H. Lin, J. Cai, M. Li y C. W. Nan, “*High Dielectric and Nonlinear Electrical Behaviors in TiO_2 -Rich $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics*”, Appl. Phys. Lett., **88**, 172902 (2006).
- [16] Y. K. Jeong y G. M. Choi, “*Nonstoichiometry and electrical conduction of CuO*”, J. Phys. Chem. Solids, **57**, 81–84 (1995).
- [17] S. Tanaka, Y. Sawai y A. Chiba, “*Electrical properties and microstructure of CuO ceramics containing small amounts of alkaline earth elements*”, J. Eur. Ceram. Soc., **24**, 289–293 (2004).

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES

8. CONCLUSIONES

De los resultados más relevantes obtenidos en el presente trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El proceso de doble calcinación desarrollado es adecuado para la preparación de CCTO con altos valores de constante dieléctrica. El proceso de doble calcinación sobre los polvos precursores de CCTO tiene dos efectos sobre la sinterización de las cerámicas: (i) disminuye la presencia de reactivos y fases secundarias en los polvos en verde y materiales densos y (ii) inhibe la presencia de la fase secundaria que a alta temperatura es líquida y asiste la sinterización de los materiales, provocando un crecimiento de grano exagerado.
- La fase secundaria intergranular presenta, a tiempos cortos de sinterización, una composición rica en óxido de cobre con una pequeña cantidad de óxido de titanio en solución sólida, que provoca un crecimiento de grano exagerado y una distribución de tamaños de grano fuertemente bimodal. Al aumentar el tiempo de sinterización, dicha fase intergranular se encuentra mejor distribuida y disminuye su espesor debido a la incorporación de cationes cobre al interior del grano, originando un tamaño de grano más homogéneo.
- La constante dieléctrica de los materiales aumenta con el tiempo de sinterización. La menor presencia de fase intergranular con el tiempo de sinterización produce un aumento de la permitividad dieléctrica, menor dependencia de la misma con la frecuencia y unas pérdidas dieléctricas menores. Por el contrario, el efecto sobre la respuesta I-V se traduce en una disminución de las propiedades rectificadoras.
- La naturaleza y espesor de la fase intergranular tienen gran relevancia en las propiedades dieléctricas de las cerámicas. Al aumentar el tiempo de sinterización, los bordes de grano se hacen menos resistivos y la evolución de la constante dieléctrica no puede explicarse considerando únicamente parámetros geométricos

como propone el modelo IBLC. Se pone de manifiesto la necesidad de considerar la naturaleza de la fase intergranular para poder ajustar los datos experimentales con el modelo IBLC.

- La incorporación de dopantes aceptores, Fe^{3+} , o donadores, Nb^{5+} , disminuye la formación de la fase intergranular. La microestructura de las cerámicas dopadas presenta un tamaño de grano más homogéneo y pequeño debido a la menor presencia de dicha fase. Los valores de permitividad de las cerámicas dopadas son más elevados que los correspondientes al material sin dopar. El papel de los dopantes no sólo se evidencia en la cinética de sinterización, sino que se ha mostrado relevante en la naturaleza de la fase secundaria.
- El estudio comparativo de impedancia compleja para los materiales tipo CCTO pone de manifiesto la naturaleza semiconductora de los bordes de grano, así como la disminución de su resistividad al aumentar el tiempo de sinterización. La alta constante dieléctrica aparente se debe a factores de origen extrínseco y está relacionada con fenómenos de conducción a través de borde de grano, que se manifiestan por el aumento de la permitividad imaginaria y permiten explicar el origen de las pérdidas dieléctricas a baja frecuencia. Para obtener buenas propiedades dieléctricas hay que llegar a un compromiso entre el valor de permitividad real y las pérdidas dieléctricas, aunque esto suponga un menor valor de permitividad. Para alcanzar estas propiedades es necesario obtener materiales con alto porcentaje de barreras rectificadoras tipo Schottky modificando adecuadamente el borde de grano.
- El comportamiento eléctrico de las cerámicas tipo CCTO no puede explicarse únicamente en base a un borde de grano tipo Schottky, siendo necesario considerar la presencia de barreras de diferente naturaleza que contribuyan a la respuesta eléctrica en el material. De este modo, se ha propuesto una estructura de borde de grano basada en la unión entre dos semiconductores de tipo n-p-n, que concilia la existencia de barreras rectificadoras y barreras que permiten la conducción a través de la fase intergranular.

- El modelo propuesto abre un nuevo camino en el desarrollo de materiales cerámicos con bordes de grano semiconductores que puede dar lugar a materiales de interés en el campo de sensores.

